

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035635 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 8/00,
C08L 23/02, 23/26

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011235

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Oktober 2003 (10.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 47 462.1 11. Oktober 2002 (11.10.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KARL, Ulrich
[DE/DE]; Grünerstr. 7, 67061 Ludwigshafen (DE).
LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad
Dürkheim (DE). MIJOLOVIC, Darijo [DE/DE]; Obere
Riedstr. 26, 68309 Mannheim (DE).(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck-Bösl-
Hörschler-Wichmann-Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERIC DERIVATIVES FOR PERMANENTLY MODIFYING HYDROPHOBIC POLYMERS

(54) Bezeichnung: DERIVATE VON POLYMEREN FÜR DIE PERMANENTE MODIFIZIERUNG VON HYDROPHOBEN POLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to polymeric compounds containing at list hydrophobic polymers and a modified polyisobutene, fibres, films, moulded bodies and products obtained by subsequent treatments from said polymeric compound, a method for producing said fibres, films and mould bodies from said polymeric compound, a coloured polymeric compounds containing at least the hydrophobic polymer, at least the modified polyisobutene and at least a dye, and the fibres, films and moulded bodies made of said coloured polymeric compound, and the modified polyisobutene used for treating hydrophobic polymers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polymerzusammensetzungen enthaltend wenigstens ein hydrophobes Polymer und wenigstens ein modifiziertes Polyisobuten; Fasern, Folien, Formkörper sowie deren Weiterverarbeitungsprodukte aufgebaut aus dieser Polymerzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Polymerzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemässen Polymerzusammensetzung; eingefärbte Polymerzusammensetzungen enthaltend wenigstens ein hydrophobes Polymer, wenigstens ein modifiziertes Polyisobuten und wenigstens einen Farbstoff; sowie Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemässen eingefärbten Polymerzusammensetzung und die Verwendung von modifizierten Polyisobutenen zur Behandlung von hydrophoben Polymeren.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/035635 A1



**Derivate von Polymeren für die permanente
Modifizierung von hydrophoben Polymeren**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerzusammensetzungen enthaltend wenigstens ein hydrophobes Polymer und wenigstens ein modifiziertes Polyisobuten; Fasern, Folien, Formkörper sowie deren Weiterverarbeitungsprodukte aufgebaut aus dieser Polymerzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung, ein Verfahren zur Herstellung der Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung; eingefärbte Polymerzusammensetzungen enthaltend wenigstens ein hydrophobes Polymer, wenigstens ein modifiziertes Polyisobuten und wenigstens einen Farbstoff; sowie Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemäßen eingefärbten Polymerzusammensetzung und die Verwendung von modifizierten Polyisobutenen zur Behandlung von hydrophoben Polymeren.

Hydrophobe Polymere, insbesondere Polyolefine, zeichnen sich durch zahlreiche hervorragende Eigenschaften wie niedrige spezifische Dichte, hohe Reißfestigkeit, gute Beständigkeit gegenüber Chemikalien, geringe Benetzbarkeit durch polare Medien wie Wasser und Alkohole, niedriges Wasseraufnahmevermögen und daraus resultierendes schnelles Trocknen und eine geringe Verrottungsneigung sowie durch einen geringen Preis aus. Sie lassen sich hervorragend zu vielfältigen Formen wie Fasern, Folien und Formkörpern verarbeiten. Die geringe Benetzbarkeit durch polare Substanzen und die geringe Aufnahmefähigkeit durch diese Substanzen wirken sich jedoch auch nachteilig aus. So sind die hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine, sowie daraus hergestellt Fasern, Folien und Formkörper nicht oder nur schlecht aus wässrigen Bädern färbbar, nicht oder nur schlecht lackier- oder bedruckbar und schlecht mit anderen Materialien verklebbar. Beschichtungen mit polaren Materialien, z. B. Polymeren oder Metallen, haften schlecht auf einer hydrophoben Polymeroberfläche.

Diese Mängel stehen einer noch breiteren Anwendung von hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen, entgegen. So werden z. B. Polypropylenfasern trotz ihrer günstigen Eigenschaften als Bekleidungsfasern, speziell im Sport- bzw. Outdoor-Bekleidungssektor, selten verwendet. Um diese Nachteile der hydrophoben Polymere, insbesondere der Poly-

lefine, zu beheben, wurden zahlreiche Verfahren zur Hydrophilierung als einer Vorbedingung für die Färbbarkeit, Bedruckbarkeit, Lackierbarkeit bzw. Verklebbarkeit vorgeschlagen.

- 5 Es ist üblich, hydrophobe Polymerfasern zur Erzielung tiefer Farbtöne in Masse zu färben, das heißt, das farbgebende Pigment bei der Garnherstellung im Extruder zuzugeben. Auf diese Weise werden zwar gleichzeitig dunkle und gebrauchsechte Färbungen erreicht, jedoch ist lediglich die Herstellung großer massegefärbter Chargen wirtschaftlich sinnvoll, so dass nicht auf modisch bedingte Farbwünsche eingegangen werden kann. Des Weiteren sind
10 brillante Farbtöne nicht erreichbar. Schließlich ergeben sich bei der Massefärbung große Abfallmengen, die bei einem Farbwechsel in Kauf genommen werden müssen.

- Es sind mehrere grundsätzlich verschiedene Methoden zur Hydrophilierung und damit zur Verbesserung insbesondere der Anfärbbarkeit von hydrophoben Polymeren, insbesondere
15 von Polyolefinen, aus wässrigen Färbebädern bekannt.

- WO 93/06177 betrifft die Anwendung von Quellmitteln bei der Färbung von polymeren Fasern, die eine begrenzte Zahl von Zentren chemischer Affinität für Farbstoffe, insbesondere von Polyolefinfasern, aufweisen mit Dispersionsfarbstoffen. Dieses beim Polyesterfärben als Carrierverfahren bekannte Vorgehen zieht jedoch aufgrund der im Textil verbleibenden Rückstände humantoxikologische und Umweltprobleme nach sich.
20

- Melliand Textilberichte 77 (1996) 588 - 592 und 78 (1997) 604 - 605 betrifft das Färben von Polypropylenfasern mit speziellen stark hydrophoben Dispersionsfarbstoffen unter
25 Hochtemperaturbedingungen, wobei zusätzlich bevorzugt ausgewählte Tenside zur Färbeflotte gegeben werden, zur Erhöhung der Fixiergrade und um Färbungen hoher Egalität zu erhalten. Problematisch dabei ist, dass der Textilveredler ein zusätzliches Farbstoffsortiment ausschließlich für die Polyolefin-Färbung zur Verfügung halten müsste, was hohe Kosten nach sich zieht.

- 30 DE-A 2 210 878 betrifft die Färbung von unbehandelten Polyolefinfasern mit Metallkomplexfarbstoffen. Als Metalle werden Chrom, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink oder Aluminium eingesetzt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass beim Tragen solcherart gefärbter Textilien geringe Mengen der verwendeten Schwermetalle auf die Haut gelangen und
35 eventuell gesundheitsschädlich wirken können.

Des Weiteren sind zahlreiche Veröffentlichungen bekannt, die eine Modifikation der hydrophoben Polyolefine betreffen, insbesondere um eine Verbesserung der Anfärbbarkeit der Polyolefinfasern zu erreichen.

- 5 So betreffen JP-A 7032394, JP-A 6902090, JP-A 6921196 und JP-A 6931810 jeweils die Einarbeitung von Metallkomplexen in die Polymermatrix während der Faserherstellung. Diese Metallkomplexe können dann den Farbstoff im Faserinneren verankern. Ein Nachteil dieser Verfahren ist ebenfalls, dass geringe Mengen der verwendeten Metalle (genannt sind unter anderem Nickel, Zink, Chrom, Kupfer, Kobalt und Aluminium) beim Tragen solcherart gefärbter Textilien auf die Haut gelangen und eventuell gesundheitsschädlich wirken können.

- 15 EP-A 0 039 207 betrifft die Modifikation der Polyolefinfaser durch Einbringen stickstoffhaltiger, basisch wirkender Copolymere in die Spinnenschmelze des Polyolefinmaterials. Auf diesem Wege werden diese basisch wirkenden Copolymere in dem Makromolekül verankert. Diese modifizierten Polyolefine haben dann eine Affinität zu anionischen Farbstoffen.

- 20 V. Flaris, Annual Techn. Conf. Soc. Plastic Engineers 2000, 2826 - 2830 betrifft anfärbbare Polypropylenfasern, die durch Mischen mit einem Reaktionsprodukt von Maleat-Polypropylen mit einem Polyetheramin modifiziert sind. Allerdings ist das modifizierte Polymer gelblich verfärbt und es müssen so hohe Mengen des zur Modifizierung eingesetzten Reaktionsproduktes eingesetzt werden, dass die Fasereigenschaften des Polypropylens, z. B. die Reißfestigkeit, beeinträchtigt werden.

- 25 DE-A 2 240 534 betrifft färbbare Kunststoffmassen auf Polyolefinbasis, die als Additiv ein Polyaminaddukt enthalten, das mindestens eine an ein Stickstoffatom gebundene Kohlenwasserstoffkette mit mindestens 25 Kohlenstoffatomen aufweist. Die Additive werden durch Vermischen mit dem Polyolefin in die Kunststoffmasse eingebracht. Nachteilig an diesem Verfahren sind die hohen Mengen an Additiven (mindestens 3 Gew.-%, bevorzugt 30 5-15 Gew.-% bezogen auf die Kunststoffmasse), die zur Erzielung der Anfärbbarkeit erforderlich sind und die Tatsache, dass diese Additive aus chlorierten Polyisobutenen erhalten werden.

Des Weiteren können die Polyolefine mittels Grafting-Methoden modifiziert werden.

So betrifft WO 96/26308 das Graften von Polyolefinen mit polaren Monomeren, z. B. Dialkylaminomethacrylaten, die Bindungen mit Farbstoffen eingehen können. Das Substrat wird mit dem polaren Monomer und Initiator imprägniert und durch Erhitzen zur Reaktion gebracht. Dieses Verfahren ist somit sehr aufwändig und erfordert die Handhabung ggf. schädlicher Monomere.

US 3,807,951 betrifft gepfropfte Polyolefine, die mit Stickstoff enthaltenden Monomeren wie N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon oder Dialkylamino-Methacrylaten gepfropft sind. Das Pfropfpolymer wird anschließend quaternisiert, wodurch eine Anfärbung mit anionischen Farbstoffen möglich ist. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass der Prozess sehr aufwändig durchzuführen ist und somit hohe Kosten verursacht. Des Weiteren werden durch die verwendeten Radikalstarter der Grafting-Prozesse die Polymerketten des Polyolefins oft stark verkürzt, so dass ihre technologischen Eigenschaften beeinträchtigt werden.

WO 94/09067 betrifft Mischungen aus funktionalisierten und unfunktionalisierten Polyolefinen. Die Funktionalisierung der Polyolefine erfolgt durch Umsetzung mit einem Carbonsäureanhydrid, bevorzugt mit Maleinsäureanhydrid. Dadurch werden Polyolefine mit einer verbesserten Affinität zu polaren Materialien, verbesserter Anfärbbarkeit und Bedruckbarkeit erhalten. Nachteilig ist, dass neben dem Grafting-Prozess zusätzlich ein Mischprozess durchgeführt werden muss.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von hydrophoben Polymeren, insbesondere von Polyolefinen, die mit hydrophilen Materialien modifizierbar sind, die insbesondere anfärbbar, bedruckbar, lackierbar und verklebbar sind. Die Modifizierung der hydrophoben Polymere, insbesondere der Polyolefine, soll dabei in einem einfachen Verfahren mit umweltfreundlichen und preiswerten Substanzen erfolgen.

Diese Aufgabe wird durch eine Polymerzusammensetzung gelöst, enthaltend

a) wenigstens ein hydrophobes Polymer, insbesondere ein Polyolefin,

und

b) wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobutylen, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhalten wird.

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sind einfach herstellbar und bewirken eine Hydrophilierung der eingesetzten hydrophoben Polymere, so dass die Polymerzusammensetzungen sowie Weiterverarbeitungsprodukte aus den Polymerzusammensetzungen färbbar, bedruckbar, lackierbar und verklebbar sind, ohne dass der Einsatz spezieller Farbstoffe, Lacke oder Klebstoffe erforderlich ist.

Komponente A (Hydrophobe Polymere)

Als hydrophobe Polymere sind grundsätzlich alle hydrophoben Polymere geeignet. Bevorzugt sind Polyolefine. Dabei sind grundsätzlich alle bekannten Polyolefine geeignet. Bevorzugt sind die Polyolefine aus C₂- - C₄- Grundkörpern aufgebaut. Dabei kann es sich um Homopolymere oder um Copolymere handeln, wobei die Copolymere statistische Copolymere oder Blockcopolymere sein können. Geeignete Comonomere sind - je nach Polyolefingrundkörpern - Ethylen oder andere α -Olefine, Diene oder Polyene. Der Anteil der Comonomere an dem Copolymer beträgt im Allgemeinen maximal 40 Gew.-%, zum Beispiel 20 - 30 % oder 2 - 10 %, in Abhängigkeit von der Anwendung.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen Homo- oder Copolymere des Propylens oder des Ethylens eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Polyolefin Polyethylen eingesetzt, besonders bevorzugt lineares Polyethylen (HDPE, LLDPE). Dieses kann in Form seines Homopolymers eingesetzt werden oder als statistisches oder Blockcopolymer, wobei alle üblichen Comonomere eingesetzt werden können.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird Polypropylen als Polyolefin eingesetzt. Dabei kann es sich um ein Homopolymer oder ein statistisches oder Blockcopolymer des Propylens handeln.

Die statistischen oder Blockpolypropylene können bis zu 40 Gew.-% eines Comonomers enthalten. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Ethylen oder α -Olefine, Diene wie Hexadien-1,4, Hexadien 1,5, Heptadien-1,6, 2-Methylpentadien-1,4, Octadien-1,7, 6-Methylheptadien-1,5, oder Polyene wie Octatrien und Dicyclopentadien.

Die Polymere können im allgemeinen ataktisch, iso- oder syndiotaktisch sein, bevorzugt sind isotaktische Polymere. Die Polymere werden nach an sich bekannten Herstellverfahren

hergestellt, beispielsweise unter Verwendung von Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatoren.

5 Weitere Details sind dem Fachmann bekannt oder können beispielsweise in „Ullmanns Encyclopedia (of Technical Chemistry), 6th Edition, 2000 Electronic Release“ im Kapitel „Polyolefine“ und den dort angegebenen Referenzen nachgelesen werden.

Komponente B (Modifiziertes Polyisobuten)

10 Bei dem als Komponente B eingesetzten modifizierten Polyisobuten handelt es sich um ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten, das durch Funktionalisierung von Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 und mit einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen (α - und/oder β -Olefine) oder ihrer Vorstufe von wenigstens 60 Mol-% erhältlich ist.

15

Bei den modifizierten Polyisobutenen kann es sich um lineare oder im Wesentlichen lineare Polyisobuten-Derivate handeln, die nur an einem Kettenende eine polare Gruppe aufweisen. Derartige Strukturen werden auch als Kopf-Schwanz-Strukturen bezeichnet. Es kann sich weiterhin um lineare oder im Wesentlichen lineare Polyisobuten-Derivate handeln, die an
20 beiden Kettenenden polare Gruppen aufweisen. Des Weiteren können auch verzweigte Polyisobuten-Derivate eingesetzt werden, welche mindestens drei Kettenenden mit polaren Gruppen aufweisen. Die Erfindung ist nicht auf ein bestimmtes Verzweigungsmuster beschränkt. Selbstverständlich können für die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen auch Gemische verschiedener Polyisobuten-Derivate eingesetzt werden.

25

Die modifizierten Polyisobuten-Derivate sind durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten als Ausgangsmaterial erhältlich. Reaktives Polyisobuten ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung: Polyisobuten, das reaktive Gruppen an einem oder zwei oder - bei Einsatz verzweigter reaktiver Polyisobutene - an mindestens drei Kettenenden aufweist.

30

Bei den reaktiven Gruppen an den Kettenenden kann es sich prinzipiell um beliebige Gruppen handeln, vorausgesetzt sie sind durch eine geeignete Reaktion zu einer terminalen, polaren Gruppe umzusetzen. Bevorzugt handelt es sich bei den reaktiven Gruppen um α - oder β -Olefingruppen sowie $-C(CH_3)_2$ -Z-Gruppen, welche direkt oder nach Eliminierung über die
35 Olefinstufe umgesetzt werden können. Um die eingangs genannten Funktalisierungsgrade erreichen zu können, muss jeweils mindestens eine entsprechende Menge an reaktiven

Kettenenden im unmodifizierten Polyisobutylen vorhanden sein. Polyisobutylenketten mit einem nicht reaktiven Kettenende wie $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ werden nicht polar modifiziert, wirken nicht und/oder verschlechtern die Wirkung. Bevorzugt ist daher eine größere Menge an reaktiven Kettenenden vorhanden. Bevorzugt werden die reaktiven Kettenenden in prinzipiell bekannter Art und Weise im Zuge des Abbruchs der Polymerisation gebildet, es ist jedoch auch möglich, wenngleich nicht bevorzugt, die Kettenenden in einem separaten Reaktionsschritt mit reaktiven Gruppen auszustatten. Besonders bevorzugt weist das reaktive Polyisobuten einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von wenigstens 50 Mol-%, bevorzugt von wenigstens 60 Mol-%, besonders bevorzugt von wenigstens 80 Mol-% auf. Dabei sind endständige Doppelbindungen des Polyisobutens solche Doppelbindungen, die in der α - oder β -Position des Polyisobutens vorhanden sind.

Unter reaktivem Polyisobuten wird im Sinne dieser Anmeldung bevorzugt ein Polyisobuten verstanden, das in Summe zu mindestens 60% aus Vinyl-Isomer (β -Olefin, $\text{R}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) und / oder Vinyliden-Isomer (α -Olefin, $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) oder entsprechender Vorstufen wie $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ aufgebaut ist.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von M_n von 150 bis 50000 bevorzugt 200 bis 35.000, besonders bevorzugt 300 bis 6.000, beispielsweise etwa 550, etwa 1.000 oder etwa 2.300 auf. Die Molekulargewichtsverteilung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene ist im Allgemeinen eng. Bevorzugt liegt die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) zwischen 1,05 und 4, besonders bevorzugt zwischen 2 und 3. Gewünschtenfalls ist jedoch auch möglich, Polyisobutene mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung von z. B. > 5 oder sogar > 12 einzusetzen.

Geeignete reaktive Polyisobutene können beispielsweise durch kationische Polymerisation von Isobuten erhalten werden.

Zur Synthese geeigneter Ausgangsmaterialien setzt man bevorzugt reines Isobuten ein. Es können aber zusätzlich auch kationisch polymerisierbare Comonomere verwendet werden. Die Menge an Comonomeren sollte jedoch im Regelfall weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% betragen.

Als Comonomere kommen vor allem Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C_1 - C_4 -Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol sowie 4-tert.-Butylstyrol, C_3 - bis C_6 -Alkene wie

n-Buten, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2 Ethylhexen-1 und 2 Propylhepten-1 in Betracht.

Als Isobuten-Einsatzstoffe zur Synthese des Ausgangsmaterials eignen sich sowohl Isobuten
5 selber als auch Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate, C₄-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Die Anwesenheit von Buten-1, cis- und trans-Buten-2 ist für das erfindungsgemäße Verfahren weitgehend
10 unkritisch und führt nicht zu Selektivitätsverlusten. Typischerweise liegt die Konzentration in den C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Bei Einsatz von C₄-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

15 Als Katalysator können reines BF₃, seine Komplexe mit Elektronendonatoren oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Elektronendonatoren (Lewis-Basen) sind Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar, z. B. an einem O, N, P oder S-Atom, aufweisen und mit Lewis-Säuren Komplexe bilden können. Diese Komplexbildung ist in vielen Fällen erwünscht, da so die Aktivität der Lewis-Säure herabgesetzt wird und Nebenreaktionen zurückgedrängt werden. Beispiele für geeignete Elektronendonatoren sind Ether wie Di-
20 Isopropylether oder Tetrahydrofuran, Amine wie Triethylamin, Amide wie Dimethylacetamid, Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder t-Butanol. Die Alkohole wirken außerdem als Protonenquelle und starten so die Polymerisation. Auch über Protonen
25 aus ubiquitären Wasserspuren kann ein kationischer Polymerisationsmechanismus aktiv werden.

Als Lösungsmittel für die Polymerisation kommen alle organischen Verbindungen in Frage, die im gewählten Temperaturbereich flüssig sind und weder Protonen abspalten noch freie
30 Elektronenpaare aufweisen. Zu nennen sind insbesondere cyclische und acyclische Alkane wie Ethan, iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomeren, Cyclopentan sowie n-Pentan und seine Isomeren, Cyclohexan sowie n-Hexan und seine Isomeren, n-Heptan und seine Isomeren sowie höhere Homologe, cyclische und acyclische Alkene wie Ethen, iso- und n-Propen, n-Buten, Cyclopenten sowie n-Penten, Cyclohexen sowie n-Hexen, n-Hepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder die isomeren Xylole. Die Kohlenwasserstoffe können auch halogeniert sein. Beispiele halogenerter Kohlenwasserstoffe um-
35

fassen Methylchlorid, Methylbromid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Ethylchlorid, Ethylbromid, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Chloroform oder Chlorbenzol. Es können auch Gemische der Lösungsmittel eingesetzt werden, vorausgesetzt, es treten keine unerwünschten Eigenschaften auf.

5

Verfahrenstechnisch besonders empfehlenswert ist es, Lösungsmittel einzusetzen, die im gewünschten Temperaturbereich siedend. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei -80°C bis 0°C , bevorzugt, -50°C bis -5°C und besonders bevorzugt bei -30°C bis -15°C .

10 Bei der kationischen Polymerisation unter BF_3 -Katalyse werden weitgehend lineare Polyisobutene erhalten, die an einem Kettenende einen besonders hohen Gehalt an α -Olefin-Gruppen aufweisen. Bei geeigneter Reaktionsführung beträgt der α -Olefin-Gehalt nicht weniger als 80%.

15 Reaktive Polyisobutene, die an beiden Kettenenden reaktive α -Olefin-Gruppen aufweisen oder die verzweigt sind, können besonders elegant mittels lebender kationischer Polymerisation erhalten werden. Selbstverständlich können aber auch lineare Polyisobutene, die nur an einem Kettenende eine α -Olefin-Gruppen aufweisen, mit dieser Methode synthetisiert werden.

20

Bei der lebenden kationischen Polymerisation wird Isobuten mit einer geeigneten Kombination aus einem Initiatormolekül IX_n mit einer Lewis-Säure S polymerisiert. Einzelheiten dieser Methode zur Polymerisation sind beispielsweise in Kennedy u. Ivan, "Carbocationic Macromolecular Engineering", Hanser Publishers 1992 offenbart.

25

Geeignete Initiatormoleküle IX_n weisen eine oder mehrere Abgangsgruppen X auf. Bei der Abgangsgruppe X handelt es sich um eine Lewis-Base, die auch noch weiter substituiert sein kann. Beispiele für geeignete Abgangsgruppen umfassen die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod, geradkettige und verzweigte Alkoxygruppen, wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $\text{sec.-C}_4\text{H}_9\text{O}-$ oder $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, sowie geradkettige und verzweigte Carboxygruppen wie $\text{CH}_3\text{CO-O-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO-O-}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO-O-}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO-O-}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO-O-}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO-O-}$, $\text{sec.-C}_4\text{H}_9\text{CO-O-}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO-O-}$. Mit der oder den Abgangsgruppen verbunden ist der Molekülteil I, der unter Reaktionsbedingungen ausreichend stabile Carbokationen I^+ ausbilden kann. Zur Auslösung der Polymerisation wird die Abgangsgruppe mittels einer geeigneten Lewis-Säure S abstrahiert: $\text{I-X} + \text{S} \rightarrow \text{I}^+ + \text{XS}^-$ (gezeigt hier nur für den Fall $n=1$). Das entstehende Carbokation I^+ startet die kationische Po-

35

lymerisation und wird in das entstehende Polymer eingebaut. Geeignete Lewis-Säuren S sind beispielsweise AlY_3 , TiY_4 , BY_3 , SnY_4 , ZnY_2 wobei Y für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht. Die Polymerisationsreaktion kann durch die Vernichtung der Lewis-Säure abgebrochen werden, beispielsweise durch deren Reaktion mit Alkohol. Dabei bildet sich Polyisobuten welches über terminale $-C(CH_3)_2-Z$ Gruppen verfügt, die anschließend in α - und β -Olefin-Endgruppen übergeführt werden können.

Als Initiatormolekül bevorzugt sind Strukturen, die tertiäre Carbokationen ausbilden können. Besonders bevorzugt sind Reste, die sich von den niederen Oligomeren des Isobutens $H-[CH_2-C(CH_3)_2]_n-X$ ableiten, wobei n bevorzugt für 2 bis 5 steht. Mit derartigen Initiatormolekülen gebildete lineare reaktive Polyisobutene weisen nur an einem Ende eine reaktive Gruppe auf.

Lineare Polyisobutene, die an beiden Enden reaktive Gruppen aufweisen, können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IXQ einsetzt, die zwei Abgangsgruppen X bzw. Q aufweisen, wobei X und Q gleich oder verschieden sein können. In der Technik bewährt haben sich Verbindungen, die $-C(CH_3)_2-X$ Gruppen umfassen. Beispiele umfassen geradkettige oder verzweigte Alkylenreste C_nH_{2n} (wobei n vorzugsweise Werte von 4 bis 30 einnehmen kann), die auch von einer Doppelbindung oder einem Aromaten unterbrochen sein können, wie

$X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2-Q$, $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2-Q$,
 $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2-Q$ oder
 $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-Q$,
 $X-(CH_3)_2C-CH=CH-C(CH_3)_2-Q$ oder para und/oder meta
 $X-(CH_3)_2C-C_6H_4-C(CH_3)_2-Q$.

Verzweigte Polyisobutene können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IX_n einsetzt, die 3 oder mehrere Abgangsgruppen aufweisen, wobei die Abgangsgruppen gleich oder verschieden sein können. Beispiele geeigneter Initiatormoleküle umfassen $X-(CH_3)_2C-C_6H_3-[C(CH_3)_2-Q]-C(CH_3)_2-P$ als 1,2,4 und/oder 1,3,5-Isomer, wobei die Abgangsgruppen bevorzugt gleich sind, aber auch unterschiedlich sein können. Weitere Beispiele für mono-, di-, tri- oder polyfunktionelle Initiatormoleküle sind in dem eingangs zitierten Werk von Kennedy u. Ivan und der dort zitierten Literatur zu finden.

Die reaktiven Polyisobutene werden mit geeigneten Reagenzien zu den gewünschten Polyisobuten-Derivaten mit terminalen, polaren Gruppen umgesetzt.

Der Funktionalisierungsgrad der modifizierten Polyisobutylen-Derivate mit terminalen, polaren Gruppen beträgt mindestens 65%, bevorzugt mindestens 75% und ganz besonders bevorzugt mindestens 85%. Bei den nur an einem Kettenende polare Gruppen aufweisenden Polymeren bezieht sich diese Angabe nur auf dieses eine Kettenende. Bei den an beiden Kettenenden polare Gruppen aufweisenden Polymeren sowie den verzweigten Produkten bezieht sich diese Angabe auf die Gesamtzahl aller Kettenenden. Bei den nicht funktionalisierten Kettenenden handelt es sich sowohl um solche die überhaupt keine reaktive Gruppe aufweisen wie um solche, die zwar eine reaktive Gruppe aufweisen, diese aber im Zuge der Funktionalisierungsreaktion nicht umgesetzt wurden.

Der Begriff "polare Gruppe" ist dem Fachmann bekannt. Bei den polaren Gruppen kann es sich sowohl um protische als auch um aprotische polare Gruppen handeln. Die modifizierten Polyisobutene weisen somit einen hydrophoben Molekülteil aus einem Polyisobutenrest auf sowie einen Molekülteil, der zumindest einen gewissen hydrophilen Charakter aufweist, aus terminalen, polaren Gruppen. Bevorzugt handelt es sich um stark hydrophile Gruppen. Die Begriffe "hydrophil" sowie "hydrophob" sind dem Fachmann bekannt.

Polare Gruppen umfassen beispielsweise Sulfonsäurereste, Anhydride, Carboxylgruppen, Carbonsäureamide, OH-Gruppen, Polyoxyalkylengruppen, Aminogruppen, Epoxyde oder geeignete Silane, die auch noch geeignet substituiert sein können.

Geeignete Reaktionen zur Einführung von polaren Gruppen (Funktionalisierung) sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Grundsätzlich kann die Funktionalisierung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Funktionalisierung des erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutens ein- oder mehrstufig und ist ausgewählt aus:

- i) Umsetzung mit aromatischen Hydroxyverbindungen in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt von mit Polyisobutenen alkylierten aromatischen Hydroxyverbindungen,
- ii) Umsetzung des Polyisobutens mit einer Peroxi-Verbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens,

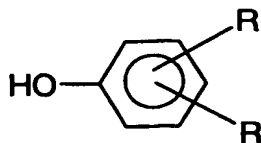
- iii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist (Enophil), in einer En-Reaktion,
- iv) Umsetzung des Polyisobutens mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart
5 eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines hydroformylierten Polyisobutens,
- v) Umsetzung des Polyisobutens mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol unter Erhalt eines mit Thiogruppen funktionalisiertem Polyisobutens,
- vi) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- vii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff unter Erhalt eines mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- viii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Boran und anschließender oxidativer Spaltung unter Erhalt eines hydroxylierten Polyisobutens,
- ix) Umsetzung des Polyisobutens mit einer SO_3 -Quelle, bevorzugt Acetylsulfat unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Sulfonsäuregruppen,
- x) Umsetzung des Polyisobutens mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Aminogruppen.

Zu i): Alkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen

Zur Derivatisierung kann das reaktive Polyisobuten mit einer aromatischen Hydroxyverbindung in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators umgesetzt werden. Geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen dieser sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung sind beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534-539 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituen-

ten sind C₁-C₈-Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel,



5

worin R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder CH₃ stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

10

Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptor-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden werden, sofern diese insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen beispielsweise AlCl₃, AlBr₃, BF₃, BF₃·2 C₆H₅OH, BF₃[O(C₂H₅)₂]₂, TiCl₄, SnCl₄, AlC₂H₅Cl₂, FeCl₃, SbCl₅ und SbF₅. Diese Alkylierungskatalysatoren können gemeinsam mit einem Cokatalysator, beispielsweise einem Ether, eingesetzt werden. Geeignete Ether sind Di-(C₁-C₈-)alkylether, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-propylether, sowie Tetrahydrofuran, Di-(C₅-C₈-)cycloalkylether, wie Dicyclohexylether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol. Wird zur Friedel-Crafts-Alkylierung ein Katalysator-Cokatalysator-Komplex eingesetzt, so liegt das Molmengenverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1. Die Reaktion kann auch mit Protonensäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure katalysiert werden. Organische Protonensäuren können auch in polymer gebundener Form vorliegen, beispielsweise als Ionenaustauscherharz.

15

20

25

30

Die Alkylierung kann lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise n-Alkane und deren Gemische und Alkylaromaten, wie Toluol, Ethylbenzol und Xylol sowie halogenierte Abkömmlinge davon.

Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen -10°C und +100°C durchgeführt. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

Durch geeignete Wahl der Molmengenverhältnisse von aromatischer Hydroxyverbindung zu Polyisobuten und des Katalysators kann der erzielte Anteil an alkylierten Produkten und deren Alkylierungsgrad eingestellt werden. So werden z. B im Wesentlichen monoalkylierte Polyisobutenylphenole im Allgemeinen mit einem Überschuss an Phenol oder in Gegenwart
5 eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators erhalten, wenn zusätzlich ein Ether als Cokatalysator eingesetzt wird.

Die Reaktion von Polyisobutenen mit Phenolen in Anwesenheit geeigneter Alkylierungskatalysatoren ist z. B. in US 5,300,701 und WO 02/26840 offenbart.

10 Zur weiteren Funktionalisierung kann man ein in Schritt i) erhaltenes Polyisobutenylphenol einer Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd, beispielsweise Formaldehyd, und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unterziehen, wobei man eine mit Polyisobuten alkylierte
15 und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierte Verbindung erhält. Es können auch Reaktions- und/oder Kondensationsprodukte von Aldehyd und/oder Amin eingesetzt werden. Die Herstellung solcher Verbindungen sind in WO 01/25 293 und WO 01/25 294 beschrieben, auf die hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.

20 Des Weiteren kann ein in Schritt i) erhaltenes Polyisobutenylphenol mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert werden.

ii) Epoxidierung

25 Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten mit wenigstens einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens umgesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S.826-829 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Vorzugsweise wird als Peroxiverbindung wenigstens eine Persäure, wie m-Chlorperbenzoesäure, Peramei-
30 sensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure und 3,5-Dinitroperbenzoesäure eingesetzt. Die Herstellung der Persäuren kann in situ aus den entsprechenden Säuren und H_2O_2 gegebenenfalls in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen. Weitere geeignete Epoxidierungsreagenzien sind beispielsweise alkalisches Wasserstoffperoxid, molekularer Sauerstoff und Alkylperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid. Geeignete
35 Lösungsmittel für die Epoxidierung sind beispielsweise übliche, nicht polare Lösungsmittel.

Besonders geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Hexan oder Heptan.

Zur weiteren Funktionalisierung können die epoxidierten Polyisobutene, die in Schritt ii) erhalten werden, mit Ammoniak umgesetzt werden, wobei Polyisobutenaminoalkohole erhalten werden (EP-A 0 476 785).

iii) En-Reaktion

10 Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten des Weiteren mit wenigstens einem Alken, das eine nukleophil-substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion umgesetzt werden (siehe z. B. DE-A 4 319 672 oder H. Mach und P. Rath in „Lubrication Science II (1999), S. 175-185, worauf voll inhaltlich Bezug genommen wird). Bei der En-Reaktion wird ein als En bezeichnetes Alken mit einem Allyl-ständigen Wasserstoffatom mit einem nukleophilen Alken, dem sogenannten Enophil, in einer pericyc-lischen Reaktion, umfassend eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung, eine Doppelbin-

15 dungsverschiebung und einen Wasserstofftransfer umgesetzt. Vorliegend reagiert das reaktive Polyisobuten als En. Geeignete Enophile sind Verbindungen, wie sie auch als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Enophil Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Dabei resultieren mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalisierte Polyisobutene (Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, PIBSA), wie in EP-A 0 156 310 offenbart.

20

Die En-Reaktion kann gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Aluminiumchlorid und Ethylaluminiumchlorid.

25

Bei der Umsetzung wird eine neue α -Olefingruppe am Kettenende erzeugt. Zur weiteren Funktionalisierung kann man beispielsweise ein mit Bernsteinsäureanhydridgruppen derivatisiertes Polyisobuten einer Folgereaktion unterziehen, die ausgewählt ist unter:

30

- a) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 35 b) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens,

- c) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und
- d) Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid zu einem Produkt mit zwei Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen am Kettenende (sogenannte PIBBSA).
- e) Hydrolyse unter Erhalt eines mit Bernsteinsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutens, wobei die Bernsteinsäuregruppen auch in Salze umgewandelt werden können. Als Kationen in Salzen kommen vor allem Alkalimetallkationen, Ammonium-ionen sowie Alkylammoniumionen in Frage.

Zu a) und b)

Die Bernsteinsäureanhydridgruppen können zur weiteren Derivatisierung beispielsweise mit polaren Reaktionspartnern wie Alkoholen oder Aminen umgesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich bei geeigneten polaren Reaktionspartnern um primäre Alkohole ROH oder Primäre Amine RNH₂ bzw. sekundäre Amine RR'NH, wobei R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂ oder NH₃⁺ und gegebenenfalls ein oder mehrere CH(O)-Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht benachbarte -O- und/oder -NH- und/oder tertiäre -N- Gruppen aufweist, und R' unabhängig von R dieselbe Bedeutung hat. Hierbei können beide Carbonsäuregruppen des Bernsteinsäureanhydrids zur Umsetzung kommen oder auch nur eine, während die andere Carbonsäuregruppe als freie Säuregruppe oder als Salz vorliegt. Die obigen Substituenten können auch noch weiter, beispielsweise durch Alkoxylierung modifiziert werden.

Weitere Syntheseverarianten für die Derivatisierung von Bernsteinsäureanhydridgruppen sind in den Anmeldungen mit den Aktenzeichen DE 101 251 58.0 und DE 101 476 50.7 genannt.

Es ist dem Fachmann auch bekannt, eine Bernsteinsäureanhydridgruppe unter geeigneten Bedingungen in eine Bernsteinsäureimid-Gruppe überzuführen.

Die Bernsteinsäureanhydridgruppen können durch im Stand der Technik bekannte Umsetzungen mit Oligo- oder Polyaminen zu Polyisobutenyl-Succinimid-Produkten umgesetzt werden. Geeignete Umsetzungen sind zum Beispiel in EP-A 0 264 247 und DE-A 101 23 553 offenbart.

Geeignete Oligo- oder Polyamine sind Polyalkylenpolyamine, wie Oligo- oder Polyalkylenimine, insbesondere Oligo- oder Polyalkylenimine, mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylengruppe, bevorzugt Poly- oder Oligoethylenimine, Poly- oder Oligopropylenimine oder Poly- oder Oligobutylenimine, besonders bevorzugt sind Oligoethylenimine, Oligopropylenimine oder Oligobutylenimine bestehend aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 Ethylen-, Propylen oder Butylenimineinheiten. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den vorstehend aufgeführten Oligoalkylenimininen um Oligoethylenimine. Des Weiteren sind die entsprechenden N-Alkylierungsprodukte der genannten Poly- oder Oligoalkylenimine geeignet, wobei mindestens eine Aminogruppe zur Reaktion mit den Bernsteinsäureanhydridgruppen geeignet ist. Geeignete Verbindungen sind insbesondere n-Propylendiamin, 1,4-Butandiamin, 1,6-Hexandiamin, Diethylentriamin, Triethylenpentamin, Triethylentetramin und Polyethylenimine, sowie deren Alkylierungsprodukte, die wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminofunktion aufweisen, zum Beispiel 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N-Diethylethylendiamin und N,N,N',N'-Tetramethyldiethylentriamin. Ebenfalls geeignet ist Ethylendiamin.

Als Polyethylenimine werden bevorzugt Polyethylenimin-Homopolymerisate eingesetzt, die in unvernetzter oder vernetzter Form vorliegen können. Die Polyethylenimin-Homopolymerisate können nach bekannten Verfahren, wie zum Beispiel in Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl. 1992, S. 3532 - 3533, oder in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl. 1974, Bd. 8, S. 212 - 213 und der dort angegebenen Literatur beschrieben, hergestellt werden. Sie besitzen ein Molekulargewicht im Bereich von ca. 200 bis 1 000 000 g/mol. Dabei werden höhermolekulare Polymerisate durch Vernetzen mit polyfunktionellen Verbindungen erhalten. Bevorzugt werden Polyethylenimine mit einem Molekulargewicht bis zu 5000 g/mol eingesetzt.

Es ist möglich, dass beide Carboxylgruppen der als Anhydrid vorliegenden Bernsteinsäuregruppe mit den vorstehend erwähnten Oligo- oder Polyaminen zu den entsprechenden Amid- oder Imiden umgesetzt werden oder lediglich eine der beiden Carboxylgruppen.

iv) Hydroformylierung

Zur Funktionalisierung kann man das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unterziehen, wobei ein hydroformyliertes Polyisobuten erhalten wird.

Geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung sind bekannt und umfassen vorzugsweise eine Verbindung oder einen Komplex eines Elements der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, wie Co, Rh, Ir, Ru, Pd oder Pt. Zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung werden vorzugsweise mit N- oder P-haltigen Liganden modifizierte Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt. Geeignete Salze dieser Metalle sind beispielsweise die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit Alkyl- oder Arylcarbonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete Komplexverbindungen weisen Liganden auf, die beispielsweise ausgewählt sind unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_zL_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen Liganden und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor hergestellt.

Eine andere bevorzugte Form ist die Verwendung eines Carbonylgenerators, bei dem vorgefertigtes Carbonyl z. B. an Aktivkohle adsorbiert wird und nur das desorbierte Carbonyl der Hydroformylierung zugeführt wird, nicht aber die Salzlösungen, aus denen das Carbonyl erzeugt wird.

Als Katalysatoren geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbis-carbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc.

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K₂RuO₄ oder KRuO₄ oder

Komplexverbindungen, wie z. B. $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, verwendet werden.

5

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltformiat, Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie

10 Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben.

15

Geeignete Aktivierungsmittel, die zur Hydroformylierung eingesetzt werden können, sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , und Lewis-Basen.

20

Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Die Temperatur bei der Hydroformylierung liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 190°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 300 bar.

25

Die Carbonylzahl der erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Carbonylzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Carbonylzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Carbonylzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

30

35

Vorzugsweise wird der überwiegende Teil der in dem eingesetzten mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen durch die Hydroformylierung in Aldehyde

überführt. Durch Einsatz geeigneter Hydroformylierungskatalysatoren und/oder eines Überschusses an Wasserstoff im eingesetzten Synthesegas kann der überwiegende Teil der im Edukt enthaltenen, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen auch direkt in Alkohole umgewandelt werden (siehe z. B. DE-A 100 03 105). Dies kann auch in einer zweistufigen Funktionalisierung gemäß dem im Folgenden beschriebenen Reaktionsschritt B) erfolgen.

Die durch Hydroformylierung erhaltenen funktionalisierten Polyisobutene eignen sich vorteilhaft als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung durch Funktionalisierung wenigstens eines Teils der in ihnen enthaltenen Aldehydfunktionen.

A) Oxocarbonsäuren

Zur weiteren Funktionalisierung kann man die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Carboxygruppen funktionalisierten Polyisobutens umsetzen.

Für die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren können allgemein eine große Anzahl verschiedener Oxidationsmittel und -verfahren verwendet werden, die z. B. in J. March, Advanced Organic Chemistry, Verlag John Wiley & Sons, 4. Auflage, S. 701ff. (1992) beschrieben sind. Dazu zählen z. B. die Oxidation mit Permanganat, Chromat, Luftsauerstoff, etc. Die Oxidation mit Luft/Sauerstoff kann sowohl katalytisch in Gegenwart von Metallsalzen als auch in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgen. Als Metalle werden bevorzugt solche verwendet, die zu einem Wertigkeitswechsel befähigt sind, wie Cu, Fe, Co, Mn, etc. Die Reaktion gelingt in der Regel auch in Abwesenheit eines Katalysators. Bei der Luftoxidation kann der Umsatz leicht über die Reaktionsdauer gesteuert werden.

Nach einer weiteren Ausführungsform wird als Oxidationsmittel eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Kombination mit einer Carbonsäure, wie z. B. Essigsäure, verwendet. Die Säurezahl der erhaltenen Polyisobutene mit Carboxylfunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Säurezahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Säurezahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Säurezahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

B) Oxoalkohole

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform können die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene einer Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

Geeignete Hydrierungskatalysatoren sind im allgemeinen Übergangsmetalle wie Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, etc., oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur, etc., aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co, und bevorzugt Ni auch in Form der Raney-Katalysatoren als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden.

Die Hydrierung der Oxo-Aldehyde aus Stufe iv) erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Bevorzugt liegt die Reaktionstemperatur bei etwa 80 bis 150°C und der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

Die Alkoholzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Hydroxygruppen hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Alkoholzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Alkoholzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Alkoholzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

Die mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutene können zusätzlich mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert werden.

C) Aminsynthese

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform werden die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene zur weiteren Funktionalisierung einer Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen.

Geeignete Aminierungskatalysatoren sind die zuvor in Stufe B) beschriebenen Hydrierungskatalysatoren, bevorzugt Kupfer, Cobalt oder Nickel, die in Form der Raney-Metalle oder auf einem Träger eingesetzt werden können. Weiter eignen sich auch Platinkatalysatoren.

Bei der Aminierung mit Ammoniak werden aminierte Polyisobutene mit primären Aminofunktionen erhalten. Zur Aminierung geeignete primäre und sekundäre Amine sind Verbindungen der allgemeinen Formeln $R-NH_2$ und $RR'NH$, worin R und R' unabhängig voneinander beispielsweise für C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder Cycloalkyl stehen.

Die Aminzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Aminofunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Aminzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Aminzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Aminzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

v) Addition von Schwefelwasserstoff und Thiolen

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder Thiolen, wie Alkyl- oder Arylthiole, Hydroxymercaptanen, Aminomercaptanen, Thiocarbonsäuren oder Silanthiolen, unter Erhalt eines mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

Geeignete Hydro-Alkylthio-Additionen sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 766-767 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die Umsetzung kann in der Regel sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Initiatoren sowie in Anwesenheit von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition von Schwefelwasserstoff werden mit Thiolgruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten. Bei der Umsetzung mit Thiolen in Abwesenheit von Initiatoren werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte an die Doppelbindung erhalten. Geeignete Initiatoren der Hydro-Alkylthio-Addition sind beispielsweise Protonen- und Lewis-Säuren, wie konzentrierte Schwefelsäure oder $AlCl_3$. Geeignete Initiatoren sind weiterhin solche, die zur Ausbildung von freien Radikalen befähigt sind. Bei der Hydro-Alkylthio-Addition in Gegenwart dieser Initiatoren werden in der Regel die Anti-

Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Die Reaktion kann weiterhin in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 10 bis 400 nm, bevorzugt 200 bis 300 nm, erfolgen.

5 vi) Silylierung

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

10

Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind z. B. Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall vorzugsweise ausgewählt ist unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zu den geeigneten Platinkatalysatoren zählt beispielsweise Platin in feinverteilter Form ("Platinmohr"), Platinchlorid und Platinkomplexe wie Hexachloroplatinsäure. Geeignete Rhodium-

15 katalysatoren sind beispielsweise $(\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3)$ und RhCl_3 . Geeignet sind weiterhin RuCl_3 und IrCl_3 . Geeignete Katalysatoren sind weiterhin Lewis-Säuren wie AlCl_3 oder TiCl_4 sowie Peroxide. Dabei kann es von Vorteil sein, Kombinationen oder Gemische der zuvor genannten Katalysatoren einzusetzen.

20

Geeignete Silane sind z. B. halogenierte Silane, wie Trichlorsilan, Methyldichlorsilan, Dimethylchlorsilan und Trimethylsiloxydichlorsilan; Alkoxysilane, wie Trimethoxysilan, Trimethoxysilan, Methyldimethoxysilan, Phenyldimethoxysilan, 1,3,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,1-dimethoxytetrasiloxan sowie Acyloxysilane.

25

Die Reaktionstemperatur bei der Silylierung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 120°C , besonders bevorzugt 40 bis 100°C . Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhten Drücken, z. B. im Bereich von etwa 1,5 bis 20 bar, oder verringerten Drücken, z. B. 200 bis 600 mbar, erfolgen.

30

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel bevorzugt sind beispielsweise Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform.

vii) Addition von Halogenwasserstoff oder Halogen

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit Halogenwasserstoff oder einem Halogen unter Erhalt eines mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

- 5 Geeignete Reaktionsbedingungen der Hydro-Halo-Addition werden in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 758-759 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Halogenwasserstoff eignen sich prinzipiell HF, HCl, HBr und HI. Die Addition von HI, HBr und HF kann in der Regel bei Raumtemperatur erfolgen, wohingegen zur Addition von HCl in der Regel erhöhte Temperaturen eingesetzt werden.
- 10

- Die Addition von Halogenwasserstoffen kann prinzipiell in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Initiatoren oder von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition in Abwesenheit von Initiatoren, speziell von Peroxiden, werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Unter Zusatz von Peroxiden führt die Addition von HBr
- 15 in der Regel zu Anti-Markovnikov-Produkten.

- Die Halogenierung von Doppelbindungen wird in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 812-814 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Cl, Br und I können die freien Halogene eingesetzt werden. Zum Erhalt von gemischt-halogenierten Verbindungen ist der Einsatz von Interhalogen-Verbindungen bekannt. Zur Addition von Fluor werden in der Regel Fluor-haltige Verbindungen, wie CoF_3 , XeF_2 und Mischungen von PbO_2 und SF_4 eingesetzt. Brom addiert in der Regel bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten an Doppelbindungen. Zur Addition von Chlor können neben dem freien Halogen auch Chlor-haltige Reagenzien, wie SO_2Cl_2 , PCl_5
- 20 etc. eingesetzt werden.
- 25

- Wird zur Halogenierung Chlor oder Brom in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung eingesetzt, so erhält man im Wesentlichen die Produkte der radikalischen Substitution an der Polymerkette und nicht oder nur in untergeordnetem Maß Additionsprodukte an die
- 30 endständige Doppelbindung.

viii) Hydroborierung

- Zur Funktionalisierung kann man das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit einem
- 35 (gegebenenfalls in situ erzeugten) Boran unterziehen, wobei ein hydroxyliertes Polyisobuten erhalten wird.

Geeignete Verfahren zur Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 783-789 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Geeignete Hydroborierungsreagenzien sind beispielsweise Diboran, das in der Regel in situ durch Umsetzung von Natriumborhydrid mit BF_3 -Etherat erzeugt wird, Diisamylboran (Bis-[3-methylbut-2-yl]boran), 1,1,2-Trimethylpropylboran, 9-Borbicyclo[3.3.1]nonan, Diisocampheylboran, die durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Diboran erhältlich sind, Chlorboran-Dimethylsulfid, Alkyldichlorborane oder $\text{H}_3\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Üblicherweise führt man die Hydroborierung in einem Lösungsmittel durch. Geeignete Lösungsmittel für die Hydroborierung sind beispielsweise acyclische Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan sowie Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Toluol oder Gemische davon. Die Reaktionstemperatur wird in der Regel von der Reaktivität des Hydroborierungsmittels bestimmt und liegt normalerweise zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 60°C .

Üblicherweise setzt man das Hydroborierungsmittel im Überschuss bezogen auf das Alken ein. Das Boratom addiert sich vorzugsweise an das weniger substituierte und somit sterisch weniger gehinderte Kohlenstoffatom.

Üblicherweise werden die gebildeten Alkylborane nicht isoliert, sondern durch nachfolgende Umsetzung direkt in die Wertprodukte überführt. Eine sehr bedeutsame Umsetzung der Alkylborane ist die Reaktion mit alkalischem Wasserstoffperoxid unter Erhalt eines Alkohols, der vorzugsweise formal der anti-Markovnikov-Hydratisierung des Alkens entspricht. Des Weiteren können die erhaltenen Alkylborane einer Umsetzung mit Brom in Gegenwart von Hydroxid-Ionen unter Erhalt des Bromids unterzogen werden.

ix) Umsetzung mit einer SO_3 -Quelle

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten des Weiteren mit einer SO_3 -Quelle umgesetzt werden, wobei ein Polyisobuten mit terminalen Sulfonsäuregruppen gebildet wird.

Die mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutene können durch Umsetzung der reaktiven Polyisobutene mit einer SO_3 -Quelle hergestellt werden. Geeignete SO_3 -Quellen sind eine Mischung aus Schwefeltrioxid und Luft, Schwefeltrioxid-Hydrate, Schwefeltrioxidaminkomplexe, Schwefeltrioxidetherkomplexe, Schwefeltrioxidphosphatkomplexe, Acetylsulfat, eine Mischung von Schwefeltrioxid und Essigsäure, Sulfaminsäure, Alkylsulfate oder Chlorsulfonsäuren. Die Reaktion kann entweder in Substanz oder in einem beliebigen inerten wasserfreien Lösungsmittel erfolgen. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von -30°C bis $+200^\circ\text{C}$ und sind von dem eingesetzten Sulfonierungsreagenz abhängig. Beispielsweise erfolgt eine Sulfonierung mit Acetylsulfat bei niedrigen Temperaturen und erhöhte Temperaturen sollten vermieden werden, da sonst eine Zersetzung des Produktes eintreten kann. Das Sulfonierungsreagenz wird im Allgemeinen in einem Molverhältnis zu Polyisobuten von 1:1 bis 2:1 eingesetzt. Bevorzugt wird Acetylsulfat oder eine Mischung von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, wobei Acetylsulfat in situ gebildet wird, eingesetzt, wobei direkt das mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierte Polyisobuten gebildet wird. Andere der genannten Sulfonierungsreagenzien, z. B. die Mischung aus Schwefeltrioxid und Sauerstoff, können zunächst ein intermediäres Sulton bilden, das zur gewünschten Sulfonsäure hydrolysiert werden muss. Ein Verfahren zur Herstellung von mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutenen ist beispielsweise in WO 01/70830 offenbart.

x) Funktionalisierung mit Aminogruppen

Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten mit Stickoxiden umgesetzt werden, wobei nach anschließender Hydrierung Polyisobutene mit terminalen Aminogruppen erhalten werden.

Geeignete Stickoxide sind z. B. NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , Mischungen dieser Stickoxide untereinander und Mischungen dieser Stickoxide mit Sauerstoff. Besonders bevorzugt sind Mischungen von NO oder NO_2 mit Sauerstoff. Des Weiteren können die Stickoxide zusätzlich Inertgase, z. B. Stickstoff, enthalten. Die Umsetzung der Polyisobutene mit den Stickoxiden erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur von -30 bis $+150^\circ\text{C}$ in einem inerten organischen Lösungsmittel. Die erhaltenen Produkte werden anschließend hydriert, bevorzugt durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff in Anwesenheit von Hydrierkatalysatoren. Die Hydrierung wird im Allgemeinen in einem Temperaturbereich von 20 bis 250°C durchgeführt, in Abhängigkeit von dem eingesetzten Reduktionssystem. Der Hydrierdruck beträgt in der katalytischen Hydrierung im Allgemeinen 1 bar bis 300 bar. Ein Verfahren

zur Herstellung von mit Aminogruppen terminierten Polymerisaten ist z. B. in WO 97/03946 offenbart.

Fasern, Folien, Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen können beliebig weiterverarbeitet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Fasern, Folien und Formkörper, aufgebaut aus der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung.

Der Begriff "Fasern" betrifft gemäß der vorliegenden Anmeldung Fasern aller Längen und Durchmesser. Unter den Begriff "Fasern" fallen gemäß der vorliegenden Anmeldung ebenfalls "Filamente" und "Stapelfasern". Des Weiteren sind unter dem Begriff "Fasern" sowohl die einzelnen Fasern selbst, aus den Fasern gebildete Garne, Gewebe, Maschenwaren, geknüpfte Teppiche oder Vlies zu verstehen. Verfahren zur Herstellung von Fasern oder daraus gebildeten Garnen, Geweben, Maschenwaren, Teppichen oder Vlies aus den erfindungsgemäßen Polymerszusammensetzungen sind dem Fachmann bekannt.

Unter dem Begriff "Folien" sind gemäß der vorliegenden Anmeldung Folien beliebiger Dicke sowie deren Verarbeitungsprodukte zu verstehen. Geeignete Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung der Folien sind dem Fachmann bekannt.

Unter dem Begriff "Formkörper" sind beliebige aus den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen herstellbare Formkörper, Formteile, Halbzeuge, Platten und geblasene Formen zu verstehen, die mittels Extrusion, Spritzguss, Blasformen, Rotorformen und ggf. Kalandrieren hergestellt werden.

Herstellung der Polymerzusammensetzungen

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen, wobei man das hydrophobe Polymer, insbesondere das Polyolefin, oder die zur Herstellung des hydrophoben Polymers, insbesondere des Polyolefins, eingesetzten Ausgangsstoffe mit wenigstens einem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobuten in Kontakt bringt.

Zur Herstellung des hydrophoben Polymers, insbesondere des Polyolefins, geeignete Ausgangsstoffe (Monomere) wurden bereits vorstehend genannt. Verfahren zur Herstellung von hydrophoben Polymeren, insbesondere von Polyolefinen, sind dem Fachmann bekannt.

5 Die Herstellung der Polymerzusammensetzungen bzw. der aus den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen aufgebauten Fasern, Folien und Formkörper kann auf verschiedene Weise erfolgen:

10 a) Herstellung der hydrophoben Polymere, insbesondere der Polyolefine, in Anwesenheit der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene

Bei der Herstellung der hydrophoben Polymere, insbesondere der Polyolefine, in Anwesenheit der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene werden die Polyisobutene im Allgemeinen nicht als Copolymer in das hydrophobe Polymer, insbesondere das
15 Polyolefin, eingebaut, sondern liegen lediglich in feinverteilter Form in der Polymermatrix vor. Es ist jedoch auch denkbar, dass geeignet modifizierte Polyisobutene als Copolymer fest in das hydrophobe Polymer, bevorzugt in das Polyolefin eingebaut werden. In jedem Fall werden die modifizierten Polyisobutene dabei nicht lediglich auf die Oberfläche des Polyolefins aufgebracht, sondern sind fest in der gesamten Polymermasse verankert. Somit
20 können zur weiteren Modifikation eingesetzte Substanzen, z. B. Farbstoffe nicht nur mit der Oberfläche der Polyisobutene verknüpft werden, sondern auch mit der gesamten Polymermasse. So sind z. B. eingefärbte Polymerzusammensetzungen erhältlich, die zu den genannten Fasern, Folien und Formkörpern weiterverarbeitet werden können. Dabei sind die Farbstoffe fest in den Polymerzusammensetzungen verankert, so dass ein Auswaschen der Farbstoffe weitgehend vermieden wird. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt.
25

b) Zugabe der modifizierten Polyisobutene bei der Verarbeitung der eingesetzten hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine

30 Es ist ebenfalls möglich, die erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene bei der Verarbeitung der hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine, zu Fasern, Folien und Formkörpern zuzugeben, z.B. bei der Extrusion, dem Spritzguss, dem Blas- oder Rotorformen der hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine. Bei dieser Verfahrensvariante sind die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen Mischungen zwischen den eingesetzten hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen, und den modifizierten Polyisobutenen. Auch in diesem Falle wird nicht lediglich eine Modifizierung der Oberfläche der
35

hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine, erreicht, sondern eine Verteilung des modifizierten Polyisobutens innerhalb der hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper, Folien und Fasern, wobei das modifizierte Polyisobuten während der Verarbeitung zu Formkörpern, Folien und Fasern mit dem hydrophoben Polymer, insbesondere Polyolefin in Kontakt gebracht wird.

10 c) Aufbringen der modifizierten Polyisobutene

Schließlich ist es möglich, zunächst Fasern, Folien und Formkörper aus hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen, nach dem Fachmann bekannten Verfahren herzustellen und daran anschließend die erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene nach
15 dem Fachmann bekannten Verfahren aufzubringen. In diesem Falle wird lediglich die Oberfläche der Fasern, Folien und Formkörper mit Hilfe der modifizierten Polyisobutene modifiziert. Somit wird beispielsweise bei einer Einfärbung der so modifizierten hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine, lediglich die Oberfläche der Fasern, Folien und Formkörper eingefärbt.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern, Folien und Formkörper, wobei das modifizierte Polyisobuten auf die aus Polyolefin aufgebauten Fasern, Folien und Formkörper aufgebracht wird.

25

Während die modifizierten Polyisobutene bei den Verfahrensvarianten a) und b) im Allgemeinen in Substanz, d. h. ohne Zugabe von Lösungsmittel, mit den hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen, in Kontakt gebracht werden, erfolgt die Aufbringung der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene bei der Verfahrensvariante c)
30 bevorzugt aus einer Lösung, Emulsion oder Dispersion der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene in Lösungsmitteln, bevorzugt aus wässrigen Systemen, durch Aufbringen in flüssiger Form, durch Versprühen, als Spray, Aerosol oder in der Dampfphase.

35

Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen enthalten im Allgemeinen 85 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 bis 99,5 Gew.-% des hyd-

rophoben Polymers, insbesondere Polyolefins, und im Allgemeinen 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% des erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutenderivates. Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen gegebenenfalls weitere Komponenten wie andere, mit hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen mischbare Polymere, die beispielsweise zur Verbesserung der technologischen Eigenschaften zugesetzt werden, und Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren wie UV-Absorber, Antioxidantien und Radikalfänger (beispielsweise HALS-Amine), Antistatika, Flammenschutzmittel, Nukleierungsmittel, Füllstoffe, sofern sie nicht mit den erfindungsgemäßen Substanzen unerwünschte Verbindungen eingehen, enthalten. Details sind dem Fachmann bekannt oder können beispielsweise in „Ullmanns Encyclopedia (of Technical Chemistry), 6th Edition, 2000 Electronic Release“ im Kapitel „Polyolefine“ und den dort angegebenen Referenzen nachgelesen werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen werden die Nachteile der unmodifizierten hydrophoben Polymere, insbesondere Polyolefine, behoben. Die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen bzw. Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sind aus wässrigen Bädern färbbar, direkt lackier- oder bedruckbar und mit anderen Materialien verklebbar. Somit sind die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen hervorragend für technische und Automobil-Textilien und Bekleidungsfasern, speziell im Sport- und Outdoor-Bekleidungssektor sowie als färb- und bedruckbare Fasern zur Herstellung textiler Flächengebilde, wie Teppichen oder Vliesen, und für Formteile und Halbzeuge für den Automobil-, Bau- und Haushaltsbereich, als Gehäuse verschiedenster Geräte, für Verpackungen, technische Anwendungen geeignet.

Einfärben der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zum Einfärben der erfindungsgemäßen Polymerszusammensetzung oder der erfindungsgemäßen Fasern, Folien und Formkörper, wobei eine Flotte enthaltend mindestens einen Farbstoff mit der Polymerzusammensetzung oder den Fasern, Folien und Formkörpern in Kontakt gebracht wird.

Die Zusammensetzung der Flotte ist dabei abhängig von dem verwendeten Färbeverfahren sowie von dem eingesetzten Farbstoff. Die Auswahl geeigneter Farbstoffe richtet sich nach den Anforderungen in Bezug auf beispielsweise Gebrauchsechtheiten, Farbtiefe und Brill-

lanz der Färbung, wodurch die Wahl der Funktionalisierung des erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutens bestimmt wird. So wird dann eine gute Haftung des Farbstoffs in der Polymerzusammensetzung bzw. den Fasern, Folien und Formkörpern aufgebaut aus der Polymerzusammensetzung erzielt, wenn die funktionellen Gruppen der eingesetzten Farbstoffe zu den terminalen, polaren Gruppen der eingesetzten Polyisobutene komplementär sind.

Als "komplementäre Gruppe" wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein Paar von funktionellen Gruppen verstanden, die unter Ausbildung einer kovalenten Bindung, Salzbindung durch elektrostatische Wechselwirkung, Wasserstoffbrücken-Bindung oder van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander reagieren können.

Als Farbstoffe sind grundsätzlich alle bekannten Farbstoffe ausgewählt aus kationischen Farbstoffen, anionischen Farbstoffen, Beizenfarbstoffen, Direkt- bzw. substantiven Farbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpfenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen Farbstoffen geeignet. Dabei ist der Einsatz der verschiedenen Farbstoffe unter anderem abhängig von dem zur Modifizierung der Polyolefine eingesetzten modifizierten Polyisobuten.

Des Weiteren ist eine Einfärbung mit so genannten Pigmentfarbstoffen möglich. Diese können gemeinsam mit einem Bindemittel oder ohne Bindemittel, was bevorzugt ist, eingesetzt werden.

Weiterhin können geeignete Kombinationen von Farbstoffen eingesetzt werden, wobei der Fachmann bevorzugt gut kombinierbare Farbstoffe einsetzt. Welche Farbstoffe gut kombinierbar sind ist dem Fachmann bekannt.

Mit dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren werden eingefärbte Polymerzusammensetzungen erhalten. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens können gute Farbtiefen, eine hohe Brillanz und gute Gebrauchsechtheiten, unter anderem Licht- und Waschechtheiten, erzielt werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Einfärbung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung oder der erfindungsgemäßen Fasern, Folien und Formkörper (im Folgenden Substrat genannt) können neben dem Substrat und dem mindestens einen Farbstoff auch geeignete Hilfsmittel wie Dispergier-, Egalisierungsmittel, pH-Regler (auch Puffer), Emulgier-

mittel, Schaumdämpfer und Entschäumer eingesetzt werden sowie Tenside. Nach der Färbung können zur Erhöhung der Gebrauchsechtheiten Detergentien bzw. Waschmittel sowie ggf. reduktiv oder oxidativ wirkende Nachreinigungsmittel eingesetzt werden.

- 5 Die Färbung kann z. B. im Ausziehverfahren erfolgen. Beim Färben im Ausziehverfahren ist es vorteilhaft, bei Badtemperaturen von 80 °C bis 140 °C, besonders bevorzugt von 100 °C bis 130 °C, zu färben. Daneben sind auch kontinuierliche Färbeverfahren, die dem Fachmann bekannt sind, möglich. Insbesondere ist die Einfärbung mittels Flottenauftrag im Foulard und anschließendes Trocknen/Fixieren vorteilhaft.

10

Beim Färben mit Küpenfarbstoffen können diese vorteilhaft direkt in der Pigmentform eingesetzt werden, d. h. ohne Reduktion zum Leukofarbstoff und anschließende Oxidation. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von flüssigen Formulierungen, die Küpenfarbstoffe in dispergierter Form enthalten. Die Färbetemperatur sollte im Allgemeinen höher als bei
15 der Färbung von Baumwolle sein, bevorzugt zwischen 100 bis 130 °C.

Im Folgenden sind die nach einer Funktionalisierung gemäß einer der Schritte i) bis x) erhaltenen modifizierten Polyisobutene aufgeführt sowie die zur Anfärbung der diese modifizierten Polyisobutene enthaltenden Polymerzusammensetzungen geeigneten Farbstoffe:

- 20 i) Alkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen

Bei der Alkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen, insbesondere von Phenolen, werden Polyisobutenylphenole erhalten. Dabei handelt es sich um modifizierte Polyisobutene, die mit Dispersions-, Direkt-, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktiv-
25 farbstoffen, Schwefelfarbstoffen und substantiven sowie im Falle einer Substitution mit anionischen bzw. kationischen funktionellen Gruppen auch mit kationischen bzw. anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten können.

Bei einer weiteren Funktionalisierung der in Schritt i) erhaltenen Polyisobutenylphenole
30 durch eine Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd und wenigstens einem Amin entsteht eine mit Polyisobuten alkylierte und zusätzlich Amino alkylierte Verbindung. Aufgrund der ggf. durch Quaternisierung der Aminogruppe erzielten permanenten oder bei saueren Färbebedingungen temporären positiven Ladung der Aminogruppe können diese modifizierten Polyisobutene mit anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung
35 treten. Des Weiteren können die auf die vorstehend genannte Weise modifizierten Polyisobutene mit Dispersionsfarbstoffen in Wechselwirkung treten. Die Dispersions-

farbstoffe eignen sich besonders gut zur Anfärbung von Polymerzusammensetzungen enthaltend Polyolefine, bevorzugt Polypropylen und auf die vorstehend genannte Weise modifizierten Polyisobutene.

5 ii) Epoxidierung

Durch Epoxidierung der Polyisobutene wird ein epoxidiertes Polyisobuten erhalten. Dieses kann mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpfenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und substantiven Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

10

Durch weitere Funktionalisierung der in Schritt ii) erhaltenen epoxidierten Polyisobutene durch Umsetzung mit Ammoniak können Polyisobutylaminoalkohole erhalten werden. Diese können unter geeigneten Bedingungen bevorzugt mit anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

15

iii) En-Reaktion

Durch En-Reaktion werden insbesondere mit Bernsteinsäureanhydridgruppen modifizierte Polyisobutene erhalten. Die Anhydridgruppen der erfindungsgemäßen Substanzen können vor der Verarbeitung zu Dicarbonsäure-Resten hydrolysiert werden oder reagieren während der erfindungsgemäßen Verarbeitung zumindestens teilweise zu solchen ab. Die Anhydrid- bzw. Dicarbonsäuregruppen können bevorzugt mit kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

20

25

Die mit Bernsteinsäureanhydridgruppen modifizierten Polyisobutene können ein zweites Mal mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt werden, wobei ein Produkt mit zwei Bernsteinsäureanhydridgruppen am Kettenende entsteht (sogenanntes PIBBSA). Dieses kann wiederum bevorzugt mit kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

30

Beide oder eine der Bernsteinsäureanhydridgruppen können mit Poly- oder Oligoaminen umgesetzt werden. Geeignete Poly- oder Oligoamine und geeignete Umsetzungen wurden bereits vorstehend genannt.

35

iv) Hydroformylierung

Durch Hydroformylierung sind Polyisobutene, die Alkoholgruppen aufweisen, zugänglich. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direkt- bzw. substantiven Farbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und in Wechselwirkung treten.

Durch weitere Funktionalisierung der durch die Umsetzung gemäß iv) erhaltenen modifizierten Polyisobutene sind verschiedene funktionalisierte Polyisobutene zugänglich:

A) Oxocarbonsäuren

Durch Oxidation der hydroformylierten Polyisobutene sind mit Carboxylgruppen funktionalisierte Polyisobuten zugänglich. Diese können bevorzugt mit kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

B) Oxoalkohole

Durch Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators können die hydroformylierten Polyisobutene in mit Alkoholgruppen funktionalisierte Polyisobutene umgewandelt werden, soweit diese nicht schon direkt bei der Hydroformylierung erhalten werden. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und substantiven Farbstoffen in Wechselwirkung treten. Des weiteren können die mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutene zusätzlich mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert werden. Die erhaltenen modifizierten Polyisobutene können mit Beizenfarbstoffen, Direkt- bzw. substantiven Farbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

C) Aminsynthese

Die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Isobutene können durch Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators zu mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutenen umgewan-

delt werden. Diese Polyisobutene können bevorzugt mit anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

V) Addition von Schwefelwasserstoff oder Thiolen

5

Durch Umsetzung von Polyisobuten mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol können mit Thiogruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten werden. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen, substantiven und kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

10

vi) Silylierung

Bei Funktionalisierung der Polyisobutene mit Silanen werden mit Silylgruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen, substantiven und kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

15

20 vii) Addition von Halogenwasserstoff oder Halogen

Durch Funktionalisierung von Polyisobuten mit halogenem Wasserstoff oder einem Halogen sind mit Halogengruppen funktionalisierte Polyisobutene zugänglich. Diese können mit Dispersions-, Direkt-, Schwefel-Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

25

viii) Hydroborierung

Durch Hydroborierung der Polyisobutene sind Alkohole zugänglich. Diese können mit Beizenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metallkomplexfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und substantiven Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

30

ix) Umsetzung mit einer SO_3 -Quelle

Durch Umsetzung mit SO_3 -Gruppen übertragenen Verbindungen können Polyisobutene mit terminalen Sulfonsäuregruppen erhalten werden. Diese können bevorzugt mit kationischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

x) Umsetzung mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung

Durch Umsetzung mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung der Polyisobutene sind Polyisobutene mit terminalen Aminogruppen zugänglich. Diese können bevorzugt mit anionischen Farbstoffen in Wechselwirkung treten.

Die vorstehende Auflistung stellt nur einen kleinen Ausschnitt aus den vielfältigen Möglichkeiten dar, die sich zum Färben der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen ergeben. Aufgrund der vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyisobutene sind Polyolefinzusammensetzungen erhältlich, die mit zahlreichen verschiedenen Farbstoffen in Wechselwirkung treten können, d. h. angefärbt werden können. Somit ist es möglich, eine für jede beliebige Anwendung optimale Kombination aus Polymerzusammensetzung enthaltend ein modifiziertes Polyisobuten und Farbstoff zusammenzustellen. Damit sind die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen sehr breit anwendbar.

Zur Erzielung hoher Gebrauchsechtheiten wird der Fachmann die Anfärbung mit ionischen Farbstoffen bevorzugen. Des Weiteren ist eine Anfärbung mit Metallkomplex-Farbstoffen, Küpfenfarbstoffen oder Pigmentfarbstoffen bevorzugt.

Wenn die Verwendung der Polyolefin-Fasern in Mischung mit anderen Fasertypen, wie Naturfasern (beispielsweise Baumwolle oder Wolle) oder Synthefasern (wie Polyester oder Polyamid) erforderlich ist, wird der Fachmann ggf. eine gleichzeitige Anfärbung mit demselben Farbstofftyp bevorzugen, z.B. die Färbung einer Baumwoll/Polypropylen-Mischung mit Direktfarbstoffen. Eine Polyester/Polypropylen-Mischung kann zum Beispiel mit Dispersionsfarbstoffen angefärbt werden.

Geeignete Flotten zum Einfärben der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen oder der erfindungsgemäßen Fasern, Folien und Formkörper sowie geeignete Färbeverfahren und für die verschiedenen Färbeverfahren geeignete Farbstoffe sind dem Fachmann bekannt. Die

Färbungen können in unterschiedlichen Aufmachungsformen (als Garn, Kabel, Gewebe, Maschenware oder Vlies) diskontinuierlich in üblichen Färbeapparaten wie Haspelkufen, Garnfärbeapparaten, Stückbaumfärbeapparaten und Jets erfolgen oder kontinuierlich durch Klotz-, Pflatsch-, Sprüh- oder Schaumauftragsverfahren mit geeigneten Trocken- und Fixiereinrichtungen erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind eingefärbte Polymerzusammensetzungen enthaltend:

- a) wenigstens ein hydrophobes Polymer, insbesondere ein Polyolefin,
- b) wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhältlich ist, und
- c) wenigstens einen Farbstoff.

Geeignete Polyolefine, Polyisobutene und Farbstoffe sind bereits vorstehend genannt.

Besonders bevorzugt sind Kombinationen von mit anionisch *beziehungsweise* kationisch modifizierten Polyisobutenen und den entgegengesetzt geladenen Farbstoffen. Des Weiteren sind Kombinationen von anionisch und kationisch modifizierten Polyisobutenen mit Metallkomplex-Farbstoffen bevorzugt.

Diese Polymerzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie die hervorragenden Eigenschaften der Polyolefine mit einer guten Anfärbbarkeit, die aufgrund der eingesetzten modifizierten Polyisobutene erreicht wird, kombinieren. Die Polymerzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass der Farbstoff gut in der Polymerzusammensetzung fixiert ist und schwer auswaschbar ist. Des Weiteren können die Polymerzusammensetzungen mit den für die jeweils geeigneten Farbstoffen bekannten Verfahren und Hilfsmitteln zur Einfärbung von Polymerzusammensetzungen eingefärbt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus der erfindungsgemäßen eingefärbten Polymerzusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten Polymerzusammensetzungen bzw. erfindungsgemäßen eingefärbten Fasern, Folien und Formkörper können auf verschiedene Weise erhalten werden. Das ist unter anderem davon abhängig, wann das modifizierte Polyisobuten dem hydrophoben Polymer, insbesondere Polyolefin, zugegeben wird. Wie bereits obenstehend erläutert, ist dies direkt bei der Herstellung des hydrophoben Polymers, insbesondere Polyolefins, bei seiner Weiterverarbeitung oder im Anschluss an seine Verarbeitung möglich. Der Farbstoff wird bevorzugt im Anschluss an die Verarbeitung der Polymerzusammensetzungen eingebracht oder auf die erhaltenen Fasern, Folien und Formkörper aufgebracht. Es ist jedoch auch möglich, die Polymerzusammensetzung selbst direkt anzufärben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung wenigstens eines mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutens, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhältlich ist, zur Hydrophilierung von hydrophoben Polymeren, insbesondere Polyolefinen.

Bevorzugt eingesetzte modifizierte Polyisobutene sowie bevorzugt eingesetzte hydrophobe Polymere, insbesondere Polyolefine, sind dem Fachmann bekannt. Der Ausdruck "Hydrophilierung" ist dem Fachmann ebenfalls bekannt.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Extrusionsversuche

Polypropylen: Metocene® X50248 (Fa. Basell). Metocene® X50248 ist ein Homo-Polypropylen (Metallocen-Katalyse). Es ist speziell geeignet für Vliesstoffe, Stapelfasern und Filamente.

Produktdaten des Homo-Polypropylens ohne Zusätze:

Eigenschaften	Methode	Einheit	Werte
Melt Flow Rate	ISO 1133	g/10 min	18
Zugkraft	ISO 527-2	MPa	32

Dehnung	ISO 527-2	%	9
Dehnung bei Bruch	ISO 527-2	%	> 50
Schmelzpunkt (DSC)	ISO 3146	°C	146
Wärmeformbeständigkeit	ISO 75-2	°C	88
Dichte	ISO 1183	G/cm ³	0,91

Es wurden jeweils 5 Gew.-% der unten angegebenen, mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobutene zu dem Polypropylen-Granulat gegeben.

Die Versuche wurden im Doppelschneckenextruder bei 180 °C Gehäusetemperatur und 200 U/min durchgeführt. Die Düsenleistungen betragen 1x4 mm.

Der Durchsatz beträgt 5 kg/h, das mit polaren Gruppen modifizierte Polyisobuten (Additiv) wird mit einem Durchsatz von 250 g/h zugegeben. Die Dosierpumpe läuft mit 100-200 g/h.

Verspinnen:

Die Verstreckung beträgt 1:3 und der Titer 17 dtex. Das Verspinnen erfolgt bei einer Temperatur von 200 °C/230 °C.

Herstellung textiler Flächengebilde:

Alle extrudierten, mit den erfindungsgemäßen Substanzen additvierten Polymerfasern wurden zu Geweben oder Strickstücken verarbeitet, die nach den unten angegebenen Methoden gefärbt wurden. Die Verwendung textiler Flächengebilde gewährleistet die Beurteilung der Egalität von Textilveredlungsprozessen und z.B. des Griffs.

Probe-Platten:

Von jedem Granulat, das nach der Extrusion erhalten wurde, wurden Platten gepresst (ca. 160 x 160 x 2 mm; Gewicht ca. 46 g; Presszeit 4 min bei 220 °C , jeweils 1 min. bei 50, 100, 150 und 200 bar).

Von den erhaltenen Platten wurden Färbeversuche gemacht:

Färbungen:

- 5 Die Färbungen wurden durchgeführt, indem man die aus mit den erfindungsgemäßen Substanzen additiviertem Polypropylen hergestellten Strickstücke unter Zusatz der angegebenen Farbstoffe in entsalztem Wasser bei den angegebenen pH-Werten in einem AHIBA-Färbeapparat von anfänglich 110 °C innerhalb 20 Minuten bis 130 °C erhitzte und 2 Stunden bei 130 °C beließ. Das Verhältnis von Polypropylen-haltiger Maschenware (trocken) in
10 Kilogramm zum Volumen des Behandlungsbads in Liter, das so genannte Flottenverhältnis, betrug 1:50. Nach der Färbung wurde auf ca. 80 °C abgekühlt, die Färbungen wurden entnommen, kalt gespült und bei 100 °C getrocknet.

- Beurteilt wurde die erzielte Farbtiefe. Ein jeweils mitbehandeltes Vergleichsstrickstück aus
15 nicht-additiviertem Polypropylen zeigte überhaupt keine Anfärbung.

Kationischer Farbstoff:

1,1% Basacryl Rot X-BL 300% (von DyStar GmbH)

- 20 *Erfindungsgemäß eingesetztes Polyisobuten:*

- a) Aus Polyisobuten der Molmasse 550 durch En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenes Polyisobuten-Bernsteinsäureanhydrid, das mit Wasser zur Dicarbonsäure hydrolysiert wurde;
b) Aus Polyisobuten der Molmasse 550 bzw. 1000 durch Sulfonierung hergestellte Polyisobuten-Sulfonsäure (hergestellt in Analogie zu WO 01 / 70830 A2);
25 c) Aus Polyisobuten der Molmasse 550 durch En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenes Polyisobuten-Bernsteinsäureanhydrid, das mit Polyglycoether der Molmasse 300 zum entsprechenden Halbester umgesetzt wurde.

- 30 Flottenverhältnis = 1:50 (Anmerkung: Die hier angegebenen, langen Flottenverhältnisse wurden wegen der kleinen Substratmengen angewendet und hängen nicht mit den erfindungsgemäß verwendeten Substanzen zusammen. Im technischen, d.h. Produktionsmaßstab kann bei den heute üblichen, sehr kurzen Flottenverhältnisse gearbeitet werden.)

- 35 pH 6, eingestellt mit Pufferlösung

Anionischer Farbstoff:

2,5% Telonrot FRL 200% (von DyStar GmbH)

Erfindungsgemäß eingesetztes Polyisobuten:

- 5 d) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch Alkylierung mit Phenol und anschließende Mannich-Reaktion mit Formaldehyd und Tetraethylenpentamin erhaltenes Polyisobuten-Mannich-TEPA (hergestellt nach oder in Analogie zu WO 01/25 293 und WO 01/25 294);
- 10 e) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenes Polyisobuten-Bernsteinsäureanhydrid, das mit Tetraethylenpentamin zum entsprechenden Succinimid umgesetzt wurde.

Flottenverhältnis = 1:50

- 15 pH 4,5, eingestellt mit Pufferlösung

Die erhaltenen Färbungen fielen auch ohne Zusatz eines Egalisierungsmittels egal und farbtief aus. Im Falle der PIBSA-PEG-Halbester fielen die Färbungen deutlich heller aus. Der Griff der Strickstücke war nicht verhärtet. Zur Bestimmung der Waschechtheit der erhaltenen

20 Färbungen erfolgte eine Schnellwäsche mit 2g/l FEWA (Feinwaschmittel), Flottenverhältnis 1:200, 5 Minuten bei 60 °C. Beurteilt wurde, ob sich die PP-Färbung während der Wäsche aufhellte, d.h. ob Farbstoff ausblutete, und ob Begleitgewebe angeschmutzt wurde.

Küpenpigment-Farbstoffe:

- 25 Caledon[®] Gelb SF-B; Caledon[®] Rot SF-B, Caledon[®] Blau SF-B (von DyStar GmbH)

Erfindungsgemäß eingesetztes Polyisobuten:

- e) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenes Polyisobuten-Bernsteinsäureanhydrid, das mit Tetraethylenpentamin zum entsprechenden Succinimid umgesetzt wurde.
- 30 f) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch Alkylierung mit Phenol und anschließende Mannich-Reaktion mit Formaldehyd und bis-(Dimethylaminopropylen)amin erhaltenes Polyisobuten-Mannich mit bis-(Dimethylaminopropylen)amin (hergestellt in Analogie zu
- 35 WO 01/25 293 und WO 01/25 294)

Es wurden jeweils 2,5 Gew.-% der gemäß e) bzw. f) modifizierten Polyisobutene zu Polypropylen-Granulat (Moplen®HP 561 S von Basell) gegeben.

Farbstoff: 2,5 %

Flottenverhältnis 1 : 20

5 pH-Werte (eingestellt mit Pufferlösung): 4

Gefärbt wurde im AHIBA-Färbeapparat, Eingang bei 100 °C, in 20 Minuten auf 120 °C aufheizen, 60 min bei 120 °C halten.

10 Alle Proben wurden kalt gespült und bei 100 °C getrocknet. Die Färbungen waren intensiv, wasch- und lichtecht.

Sulfogruppenfreie Metallkomplexfarbstoffe:

C. I. Acid Red 228; Acid Yellow 59; Acid Violet 74

15 Erfindungsgemäß eingesetztes Polyisobuten:

e) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenes Polyisobuten-Bernsteinsäureanhydrid, das mit Tetraethylenpentamin zum entsprechenden Succinimid umgesetzt wurde.

20 f) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch Alkylierung mit Phenol und anschließende Mannich-Reaktion mit Formaldehyd und bis-(Dimethylaminopropylen)amin erhaltenes Polyisobuten-Mannich mit bis-(Dimethylaminopropylen)amin (hergestellt in Analogie zu WO 01/25 293 und WO 01/25 294);

25 Farbstoff: 2,5 %

Flottenverhältnis 1 : 20

pH-Werte (eingestellt mit Pufferlösung) : 4

Gefärbt wurde im AHIBA-Färbeapparat, Eingang bei 100 °C, in 20 Minuten auf 120 °C aufheizen, 60 Minuten bei 120 °C aufheizen.

30

Alle Proben wurden kalt gespült und bei 80 °C getrocknet.

Die Färbungen sind farbtief und von guten Farbechtheiten.

Sulfogruppenhaltige Metallkomplexfarbstoffe:

35 Isolan®Bordo 2S-BL, Isolan® Dunkelblau 2S-GL, Isolan® Gelb S-GL, Isolan® Rot S-RL, Isolan® Marineblau S-RL (von DyStar GmbH)

Erfindungsgemäß eingesetztes Polyisobuten:

e) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenes Polyisobuten-Bernsteinsäureanhydrid, das mit Tetraethylenpentamin zum entsprechenden Succinimid umgesetzt wurde.

f) Aus Polyisobuten der Molmasse 1000 durch Alkylierung mit Phenol und anschließende Mannich-Reaktion mit Formaldehyd und bis-(Dimethylaminopropylen)amin erhaltenes Polyisobuten-Mannich mit bis-(Dimethylaminopropylen)amin (hergestellt in Analogie zu WO 01/25 293 und WO 01/25 294);

3 % Farbstoff

pH mit 3 % Essigsäure 30 %ig einstellen

Flottenverhältnis 1 : 20

Anfangstemperatur 30 °C, mit 2 °C/min auf 120 °C aufheizen, 60 min

bei 120 °C halten, abkühlen, spülen, waschen.

Es wurden farbtiefe Färbungen mit guten Farbechtheiten erhalten.

Mit allen erfindungsgemäßen Substanzen werden befriedigende Waschechtheiten erhalten.

Herstellung der gemäß a) bis e) eingesetzten modifizierten Polyisobuten-Derivate

Zu a)

Darstellung von PIB-Bernsteinsäureanhydrid in Analogie zu DE-A 4 319 672, EP-A 0 156 310 oder H. Mach und P. Rath in „Lubrication Science II (1999), S. 175-185.

Hydrolyse von PIBSA 550:

In einem 1 l Dreihalskolben werden 50 ml Wasser und 50 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur vorgelegt. Dazu tropft man eine Lösung von 275 g PIBSA (85 % α -Olefinanteile, $M_n = 550$; $DP = 1,65$; bezogen auf das Polyisobuten) in 150 ml Tetrahydrofuran zu. Anschließend wird noch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig abgezogen. Um das restliche Wasser zu entfernen wird es als Aceotrop mit Toluol ausgeschleppt. Anschließend wird über Na_2SO_4 getrocknet.

IR-Spektrum: OH-Schwingung bei 3454 cm^{-1} , C=O Valenzschwingung des Bernsteinsäuregerüsts bei 1710 cm^{-1} , C=C Valenzschwingung 1636 cm^{-1} . Daneben finden sich Schwingungen des PIB-Gerüsts: 2951, 2896, 1473, 1389, 1365 und 1236 cm^{-1} .

Zu b)

Darstellung in Analogie zu WO 01 / 70830 A2

Zu c)

Umsetzung von Polyisobuten 550 mit Polyglycolether 300 zum entsprechenden Halbest-
5 ester.

In einem 2 l Dreihalskolben werden 347 g PIBSA (85 % α -Olefinanteile, $M_n = 550$; DP = 1,65; bezogen auf das Polyisobuten) vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Dazu tropft man 300 g Polyethylenglykol (Pluriol® E 300, $M_n = 300$), das auf 80 °C aufge-
10 heizt wurde. Der Ansatz wird nach beendeter Zugabe noch 3 h bei 90 °C und danach abgekühlt.

IR-Spektrum: OH-Schwingung bei 3298 cm^{-1} , C=O Valenzschwingung des Bernstein-
säurehalbestergestüßes bei 1734 cm^{-1} , C=C Valenzschwingung 1639 cm^{-1} , C-O-C
Etherschwingung bei 1110 cm^{-1} . Daneben finden sich Schwingungen des PIB-
Gerüßes: 2953, 2893, 1471, 1389, 1366 und 1233 cm^{-1} .

15 Analog wurden Umsetzungen mit variablen PIBSA-Resten (PIBanteil $M_n = 200, 550, 1000, 2300$ u.s.w.) und Polyethylenglykolresten ($M_n = 300, 600, 1500, 4000, 6000, 9000, 12000$ u.s.w.) bei Beachtung der Einwaagen realisiert.

Zu d)

Darstellung in Analogie zu WO 01/25 293 und WO 01/25 294

20 Zu e)

PIBSA 1000 mit Tetraethylpentamin (PIBSA-Imid)

In einem 2 l Vierhalskolben werden 582 g PIBSA (85 % α -Olefinanteile, $M_n = 1000$; DP = 1,70; bezogen auf das Polyisobuten) und 63,8 g Ethylhexanol unter Inertgasat-
25 mosphäre (N_2 -Schutz) vorgelegt. Es wird auf 140 °C aufgeheizt, bevor 99,4 g Tetraethylpentamin zugetropft werden. Nach erfolgter Zugabe wird auf 160 °C ge-
heizt und 3 h die Temperatur gehalten. Während der Reaktion destillieren teilweise
flüchtige Bestandteile über. Zur Vollständigkeit wird gegen Ende der Reaktion der
Druck für 30 min auf 500 mbar gesenkt. Danach kühlt man auf Raumtemperatur ab.

30 IR-Spektrum: NH-Schwingung bei 3295, 1652 cm^{-1} , C=O Valenzschwingung des
Bernsteinsäureimidgerüßes bei 1769, 1698 cm^{-1} . Daneben finden sich Schwingungen
des PIB-Gerüßes: 2953, 1465, 1396, 1365 und 1238 cm^{-1} .

Zu f) Darstellung in Analogie zu WO 01/25 293 und WO 01/25294.

Patentansprüche**1. Polymerzusammensetzung enthaltend**

- 5 a) wenigstens ein hydrophobes Polymer, und
 b) wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten,
 das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlen-
 mittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhältlich ist.
- 10 2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyolefin, insbesondere ein Homo- oder Copolymer des Polypropylens oder Polyethylens eingesetzt werden.
- 15 3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Polyisobuten einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von mindestens 50 mol% aufweist.
- 20 4. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionalisierung des Polyisobutens ein- oder mehrstufig erfolgt und ausgewählt ist aus:
- 25 i) Umsetzung mit aromatischen Hydroxyverbindungen in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt von mit Polyisobuten alkylierten aromatischen Hydroxyverbindungen;
- ii) Umsetzung des Polyisobutens mit einer Peroxi-Verbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens;
- 30 iii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Alken, das eine elektrophil substituierte Doppelbindung aufweist (Enophil), in einer En-Reaktion;
- iv) Umsetzung des Polyisobutens mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines hydroformylierten Polyisobutens;
- 35 v) Umsetzung des Polyisobutens mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol unter Erhalt eines mit Thiogruppen funktionalisierten Polyisobutens;

vi) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Halogen oder einem Halogenwasserstoff unter Erhalt eines mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens;

vii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Boran und anschließender oxidativer Spaltung unter Erhalt eines hydroxylierten Polyisobutens;

viii) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens;

ix) Umsetzung des Polyisobutens mit einer SO_3 -Quelle, bevorzugt Acetylsulfat unter Erhalt von Polyisobutenen mit terminalen Sulfonsäuregruppen;

x) Umsetzung des Polyisobutens mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung unter Erhalt von Polyisobutenen mit terminalen Aminogruppen.

5. Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

6. Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das hydrophobe Polymer (Komponente A) oder die zur Herstellung des hydrophoben Polymers eingesetzten Monomere mit wenigstens einem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobuten (Komponente B) in Kontakt bringt.

7. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisobuten als Comonomer bei der Herstellung des hydrophoben Polymers eingesetzt wird.

8. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, Folien und Fasern nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten während der Verarbeitung zu Formkörpern, Folien und Fasern mit dem hydrophoben Polymer in Kontakt gebracht wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifi-

ziertes Polyisobuten auf die aus hydrophobem Polymer aufgebauten Fasern, Folien und Formkörper aufgebracht wird.

5 10. Verfahren zum Einfärben einer Polymerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder von Fasern, Folien und Formkörper gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Flotte enthaltend mindestens einen Farbstoff mit der Polymerzusammensetzung oder den Fasern, Folien und Formkörper in Kontakt gebracht wird.

10 11. Eingefärbte Polymerzusammensetzung enthaltend

- 15 a) wenigstens ein hydrophobes Polymer, als Komponente A,
b) wenigstens ein mit terminalen, polaren Gruppen modifiziertes Polyisobuten, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhältlich ist, als Komponente B, und
c) wenigstens einen Farbstoff.

20 12. Fasern, Folien und Formkörper aufgebaut aus einer eingefärbten Polymerzusammensetzung nach Anspruch 11.

25 13. Verwendung von wenigstens einem mit terminalen, polaren Gruppen modifizierten Polyisobuten, das durch Funktionalisierung von reaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 50000 erhältlich ist, zur Hydrophilierung von hydrophoben Polymeren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F8/00 C08L23/02 C08L23/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. P. KENNEDY: "New telechelic elastomers" APPLIED POLYMER SYMPOSIA, vol. 39, 1982, pages 21-35, XP002273811 PARIS the whole document ----	1
X	EP 0 673 949 A (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 27 September 1995 (1995-09-27) page 11, line 12 -page 12, line 5 page 19, line 20 - line 39; claims 4-25 ----- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2004

Date of mailing of the international search report

13/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11235

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 09067 A (SHELL OIL COMPANY) 28 April 1994 (1994-04-28) cited in the application page 2, line 17 -page 3, line 10 page 3, line 30 -page 4, line 4; claims 1-9	1-13
Y	WO 02 26840 A (BASF AG) 4 April 2002 (2002-04-04) cited in the application page 4, line 10 -page 5, line 43 page 6, line 29 -page 7, line 20; claims 1-9	1-13
Y	EP 0 410 180 A (BASF AG) 30 January 1991 (1991-01-30) the whole document	1-13
Y	DE 43 19 672 A (BASF AG) 15 December 1994 (1994-12-15) cited in the application the whole document	1-13
Y	A. V. LUBNIN: "Synthesis and characterization of aldehyde-capped polyisobutylenes" POLYMER BULLETIN, vol. 30, 1993, pages 19-24, XP000034383 the whole document	1-13
Y	EP 0 342 792 A (BP CHEMICALS LTD.) 23 November 1989 (1989-11-23) page 2, line 24 -page 3, line 28; claims 1-10	1-13
Y	EP 0 459 237 A (BASF AG) 4 December 1991 (1991-12-04) the whole document	1-13
Y	US 4 316 973 A (J. P. KENNEDY) 23 February 1982 (1982-02-23) the whole document	1-13
Y	EP 0 709 403 A (KANEKAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1 May 1996 (1996-05-01) page 9, line 14 - line 50; claims 1-10	1-13
Y	WO 01 70830 A (CHEVRON ORONITE COMPANY LLC) 27 September 2001 (2001-09-27) cited in the application claims 1-88	1-13
Y	DE 12 98 711 B (BASF AG) 3 July 1969 (1969-07-03) the whole document	1-13
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11235

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 26308 A (BOREALIS A/S) 29 August 1996 (1996-08-29) cited in the application claims 1-14 ---	1
A	DE 44 33 273 A (BASF AG) 21 March 1996 (1996-03-21) claims 1-9 ---	1
A	K. MAENZ: "Macromonomers based on low-molecular-weight polyisobutenes" DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 242, no. 4244, 1996, pages 183-197, XP000068975 the whole document ---	1
A	US 4 987 190 A (M. J. KEOGH) 22 January 1991 (1991-01-22) the whole document ---	1
A	EP 0 397 499 A (BP CHEMICALS LTD) 14 November 1990 (1990-11-14) claims 1-17 ---	1
A	EP 0 324 278 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD.) 19 July 1989 (1989-07-19) page 3, line 46 -page 5, line 4; claims 1-10 ---	1
A	WO 98 02468 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 22 January 1998 (1998-01-22) claims 1-6 ---	1,4
A	WO 96 03479 A (BASF AG) 8 February 1996 (1996-02-08) claims 8-22 -----	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11235

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0673949	A	27-09-1995	CA 2144587 A1 DE 69511446 D1 DE 69511446 T2 EP 0673949 A1 JP 3023404 B2 JP 8157664 A KR 244882 B1 US 5594062 A US 5847041 A	17-09-1995 23-09-1999 16-12-1999 27-09-1995 21-03-2000 18-06-1996 02-03-2000 14-01-1997 08-12-1998
WO 9409067	A	28-04-1994	US H1419 H WO 9409067 A1	07-02-1995 28-04-1994
WO 0226840	A	04-04-2002	AU 1397202 A AU 9188201 A WO 0226839 A2 WO 0226840 A2 EP 1328557 A2 EP 1320556 A2 US 2003187171 A1	08-04-2002 08-04-2002 04-04-2002 04-04-2002 23-07-2003 25-06-2003 02-10-2003
EP 0410180	A	30-01-1991	DE 3923527 A1 EP 0410180 A1 JP 3056505 A	24-01-1991 30-01-1991 12-03-1991
DE 4319672	A	15-12-1994	DE 4319672 A1 EP 0629638 A1	15-12-1994 21-12-1994
EP 0342792	A	23-11-1989	FR 2630449 A1 AT 86638 T DE 68905232 D1 DE 68905232 T2 EP 0342792 A1	27-10-1989 15-03-1993 15-04-1993 17-06-1993 23-11-1989
EP 0459237	A	04-12-1991	DE 4017300 A1 DE 59106072 D1 EP 0459237 A2 ES 2075265 T3 JP 4227906 A US 5122573 A	05-12-1991 31-08-1995 04-12-1991 01-10-1995 18-08-1992 16-06-1992
US 4316973	A	23-02-1982	US 4342849 A	03-08-1982
EP 0709403	A	01-05-1996	JP 3429089 B2 JP 8127683 A JP 8134220 A EP 0709403 A1	22-07-2003 21-05-1996 28-05-1996 01-05-1996
WO 0170830	A	27-09-2001	US 6410491 B1 AU 4576801 A CA 2373642 A1 EP 1210378 A2 JP 2003528180 T WO 0170830 A2	25-06-2002 03-10-2001 27-09-2001 05-06-2002 24-09-2003 27-09-2001
DE 1298711	B	03-07-1969	BE 652991 A	11-03-1965
WO 9626308	A	29-08-1996	FI 950755 A	21-08-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11235

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9626308	A	AT 187783 T AU 4624396 A DE 69605655 D1 EP 0815299 A1 WO 9626308 A1	15-01-2000 11-09-1996 20-01-2000 07-01-1998 29-08-1996
DE 4433273	A 21-03-1996	DE 4433273 A1 AT 164610 T DE 59501764 D1 EP 0703274 A2 ES 2114257 T3 US 5712341 A	21-03-1996 15-04-1998 07-05-1998 27-03-1996 16-05-1998 27-01-1998
US 4987190	A 22-01-1991	NONE	
EP 0397499	A 14-11-1990	FR 2646855 A1 EP 0397499 A1	16-11-1990 14-11-1990
EP 0324278	A 19-07-1989	JP 1289846 A JP 8032803 B JP 1292065 A JP 2089456 C JP 7110920 B DE 3887870 D1 DE 3887870 T2 EP 0324278 A2 JP 2049065 A JP 2052567 C JP 7078169 B KR 9708597 B1 US 5159016 A US 5248729 A	21-11-1989 29-03-1996 24-11-1989 02-09-1996 29-11-1995 24-03-1994 19-05-1994 19-07-1989 19-02-1990 10-05-1996 23-08-1995 27-05-1997 27-10-1992 28-09-1993
WO 9802468	A 22-01-1998	AU 3549197 A EP 0912616 A1 WO 9802468 A1 JP 2001509825 T	09-02-1998 06-05-1999 22-01-1998 24-07-2001
WO 9603479	A 08-02-1996	DE 4425835 A1 AT 179455 T CA 2154040 A1 DE 59505785 D1 DK 772664 T3 WO 9603479 A1 EP 0772664 A1 ES 2130631 T3 GR 3030188 T3 JP 10503225 T US 5980594 A	25-01-1996 15-05-1999 22-01-1996 02-06-1999 25-10-1999 08-02-1996 14-05-1997 01-07-1999 31-08-1999 24-03-1998 09-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11235

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F8/00 C08L23/02 C08L23/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J. P. KENNEDY: "New telechelic elastomers" APPLIED POLYMER SYMPOSIA, Bd. 39, 1982, Seiten 21-35, XP002273811 PARIS das ganze Dokument	1
X	EP 0 673 949 A (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 27. September 1995 (1995-09-27) Seite 11, Zeile 12 - Seite 12, Zeile 5 Seite 19, Zeile 20 - Zeile 39; Ansprüche 4-25	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11235

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 94 09067 A (SHELL OIL COMPANY) 28. April 1994 (1994-04-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 17 -Seite 3, Zeile 10 Seite 3, Zeile 30 -Seite 4, Zeile 4; Ansprüche 1-9	1-13
Y	WO 02 26840 A (BASF AG) 4. April 2002 (2002-04-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 10 -Seite 5, Zeile 43 Seite 6, Zeile 29 -Seite 7, Zeile 20; Ansprüche 1-9	1-13
Y	EP 0 410 180 A (BASF AG) 30. Januar 1991 (1991-01-30) das ganze Dokument	1-13
Y	DE 43 19 672 A (BASF AG) 15. Dezember 1994 (1994-12-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
Y	A. V. LUBNIN: "Synthesis and characterization of aldehyde-capped polyisobutylenes" POLYMER BULLETIN, Bd. 30, 1993, Seiten 19-24, XP000034383 das ganze Dokument	1-13
Y	EP 0 342 792 A (BP CHEMICALS LTD.) 23. November 1989 (1989-11-23) Seite 2, Zeile 24 -Seite 3, Zeile 28; Ansprüche 1-10	1-13
Y	EP 0 459 237 A (BASF AG) 4. Dezember 1991 (1991-12-04) das ganze Dokument	1-13
Y	US 4 316 973 A (J. P. KENNEDY) 23. Februar 1982 (1982-02-23) das ganze Dokument	1-13
Y	EP 0 709 403 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1. Mai 1996 (1996-05-01) Seite 9, Zeile 14 - Zeile 50; Ansprüche 1-10	1-13
Y	WO 01 70830 A (CHEVRON ORONITE COMPANY LLC) 27. September 2001 (2001-09-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-88	1-13

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11235

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 12 98 711 B (BASF AG) 3. Juli 1969 (1969-07-03) das ganze Dokument ---	1-13
A	WO 96 26308 A (BOREALIS A/S) 29. August 1996 (1996-08-29) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-14 ---	1
A	DE 44 33 273 A (BASF AG) 21. März 1996 (1996-03-21) Ansprüche 1-9 ---	1
A	K. MAENZ: "Macromonomers based on low-molecular-weight polyisobutenes" DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, Bd. 242, Nr. 4244, 1996, Seiten 183-197, XP000068975 das ganze Dokument ---	1
A	US 4 987 190 A (M. J. KEOGH) 22. Januar 1991 (1991-01-22) das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 397 499 A (BP CHEMICALS LTD) 14. November 1990 (1990-11-14) Ansprüche 1-17 ---	1
A	EP 0 324 278 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD.) 19. Juli 1989 (1989-07-19) Seite 3, Zeile 46 -Seite 5, Zeile 4; Ansprüche 1-10 ---	1
A	WO 98 02468 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 22. Januar 1998 (1998-01-22) Ansprüche 1-6 ---	1,4
A	WO 96 03479 A (BASF AG) 8. Februar 1996 (1996-02-08) Ansprüche 8-22 -----	1,4

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11235

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0673949	A	27-09-1995	CA 2144587 A1	17-09-1995
			DE 69511446 D1	23-09-1999
			DE 69511446 T2	16-12-1999
			EP 0673949 A1	27-09-1995
			JP 3023404 B2	21-03-2000
			JP 8157664 A	18-06-1996
			KR 244882 B1	02-03-2000
			US 5594062 A	14-01-1997
			US 5847041 A	08-12-1998
WO 9409067	A	28-04-1994	US H1419 H	07-02-1995
			WO 9409067 A1	28-04-1994
WO 0226840	A	04-04-2002	AU 1397202 A	08-04-2002
			AU 9188201 A	08-04-2002
			WO 0226839 A2	04-04-2002
			WO 0226840 A2	04-04-2002
			EP 1328557 A2	23-07-2003
			EP 1320556 A2	25-06-2003
			US 2003187171 A1	02-10-2003
EP 0410180	A	30-01-1991	DE 3923527 A1	24-01-1991
			EP 0410180 A1	30-01-1991
			JP 3056505 A	12-03-1991
DE 4319672	A	15-12-1994	DE 4319672 A1	15-12-1994
			EP 0629638 A1	21-12-1994
EP 0342792	A	23-11-1989	FR 2630449 A1	27-10-1989
			AT 86638 T	15-03-1993
			DE 68905232 D1	15-04-1993
			DE 68905232 T2	17-06-1993
			EP 0342792 A1	23-11-1989
EP 0459237	A	04-12-1991	DE 4017300 A1	05-12-1991
			DE 59106072 D1	31-08-1995
			EP 0459237 A2	04-12-1991
			ES 2075265 T3	01-10-1995
			JP 4227906 A	18-08-1992
			US 5122573 A	16-06-1992
US 4316973	A	23-02-1982	US 4342849 A	03-08-1982
EP 0709403	A	01-05-1996	JP 3429089 B2	22-07-2003
			JP 8127683 A	21-05-1996
			JP 8134220 A	28-05-1996
			EP 0709403 A1	01-05-1996
WO 0170830	A	27-09-2001	US 6410491 B1	25-06-2002
			AU 4576801 A	03-10-2001
			CA 2373642 A1	27-09-2001
			EP 1210378 A2	05-06-2002
			JP 2003528180 T	24-09-2003
			WO 0170830 A2	27-09-2001
DE 1298711	B	03-07-1969	BE 652991 A	11-03-1965
WO 9626308	A	29-08-1996	FI 950755 A	21-08-1996

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11235

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9626308	A	AT 187783 T	15-01-2000
		AU 4624396 A	11-09-1996
		DE 69605655 D1	20-01-2000
		EP 0815299 A1	07-01-1998
		WO 9626308 A1	29-08-1996
DE 4433273	A 21-03-1996	DE 4433273 A1	21-03-1996
		AT 164610 T	15-04-1998
		DE 59501764 D1	07-05-1998
		EP 0703274 A2	27-03-1996
		ES 2114257 T3	16-05-1998
		US 5712341 A	27-01-1998
US 4987190	A 22-01-1991	KEINE	
EP 0397499	A 14-11-1990	FR 2646855 A1	16-11-1990
		EP 0397499 A1	14-11-1990
EP 0324278	A 19-07-1989	JP 1289846 A	21-11-1989
		JP 8032803 B	29-03-1996
		JP 1292065 A	24-11-1989
		JP 2089456 C	02-09-1996
		JP 7110920 B	29-11-1995
		DE 3887870 D1	24-03-1994
		DE 3887870 T2	19-05-1994
		EP 0324278 A2	19-07-1989
		JP 2049065 A	19-02-1990
		JP 2052567 C	10-05-1996
		JP 7078169 B	23-08-1995
		KR 9708597 B1	27-05-1997
		US 5159016 A	27-10-1992
		US 5248729 A	28-09-1993
WO 9802468	A 22-01-1998	AU 3549197 A	09-02-1998
		EP 0912616 A1	06-05-1999
		WO 9802468 A1	22-01-1998
		JP 2001509825 T	24-07-2001
WO 9603479	A 08-02-1996	DE 4425835 A1	25-01-1996
		AT 179455 T	15-05-1999
		CA 2154040 A1	22-01-1996
		DE 59505785 D1	02-06-1999
		DK 772664 T3	25-10-1999
		WO 9603479 A1	08-02-1996
		EP 0772664 A1	14-05-1997
		ES 2130631 T3	01-07-1999
		GR 3030188 T3	31-08-1999
		JP 10503225 T	24-03-1998
		US 5980594 A	09-11-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.